



Universidad Carlos III de Madrid

**Trabajo de Fin de Grado**

**Grado en Ingeniería Mecánica**

# **CARACTERIZACIÓN DE SUPERALEACIONES BASE Co PARA APLICACIONES EN AMBIENTES EXTREMOS**

**Autor:** Jesús Cano Cabello

**Tutora de la Universidad:** Mónica Campos Gómez

**Tutora del Instituto Imdea Materiales:** Marta Cartón Cordero



## **Agradecimientos**

*A mis padres, por hacer posible que haya llegado hasta aquí, teniendo siempre nuestra educación y bienestar como principal prioridad.*

*A Sara, por estar siempre presente y acompañarme cuando mas lo he necesitado.*

*A toda mi familia y amigos, por sus palabras de ánimo, sus críticas constructivas y por aguantar mis peores momentos.*

*A mis tutoras. Mónica, por hacer facil lo dificil y contagiar siempre la pasión por el trabajo. Marta, por guiarme durante estos meses y darme la oportunidad de aprender de verdad.*

*A la Universidad Carlos III de Madrid , en especial al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, por sus medios técnicos y toda la ayuda que me han prestado en la universidad.*

*Al Instituto IMDEA Materiales, a sus responsables, investigadores, técnicos y compañeros. Por proporcionarme todos los medios técnicos y la ayuda y la libertad necesarias para realizar este trabajo.*



## Índice

Resumen.....	7
Abstract .....	9
1.Introducción .....	11
1.1 Las Superalaciones .....	11
1.2 Superalaciones base Cobalto .....	13
1.2.1 Nuevas superalaciones con base Cobalto y microestructura dual $\gamma$ - $\gamma'$ .....	14
1.3 Procesamiento por tecnología de polvos.....	15
1.3.1 Polvos metálicos para la fabricación de superalaciones.....	17
1.3.2 Consolidación PM de alta densidad. ....	18
2. Motivación y Objetivos.....	19
3. Procedimiento y Materiales .....	21
3.1 Materiales .....	22
3.1.1 Propiedades del polvo prealeado .....	22
3.2 Consolidación de las muestras y desarrollo de las microestructuras duales.....	23
3.2.1 Tratamientos térmicos .....	23
3.3. Caracterización de las muestras.....	24
3.3.1 Preparación metalográfica de las probetas .....	24
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido .....	24
3.3.3 Análisis de la porosidad.....	25
3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión .....	25
3.3.5Difracción de rayos-X .....	26
3.3.7 Dureza .....	26
4. Resultados y discusión .....	29
4.1 Caracterización de la microestructura .....	29
4.1.1 Análisis de la microestructura de las muestras consolidadas.....	29
4.1.2 Efecto del tratamiento de solubilización sobre la microestructura.....	33
4.1.3 Efecto del tratamiento de maduración sobre la microestructura .....	37
4.2 Medida de propiedades mecánicas .....	41
4.2.1 Macro dureza .....	41
4.2.2 Microdureza .....	42
5. Conclusiones.....	43
6. Líneas futuras .....	44
7. Referencias Bibliográficas .....	45
Anexo 1 Estudio económico.....	49



## Resumen

Después del hallazgo de la microestructura dual  $\gamma$ - $\gamma'$  en superaleaciones con base Cobalto, numerosos proyectos han estudiado la viabilidad para su uso en aplicaciones en ambientes extremos de temperatura y humedad. Debido a sus buenas propiedades mecánicas, su excelente resistencia a desgaste y corrosión y un punto de fusión alto, el Cobalto podría ser el material usado en las próximas generaciones de turbinas.

Este trabajo, englobado en un proyecto de investigación mayor, consiste en la caracterización de una superaleación con base Cobalto fabricada por ruta pulvimetalúrgica y sinterizada mediante el proceso de *Spark Plasma Sintering* (SPS). La pulvimetalurgia resulta un proceso inexplorado en este campo, ya que se han realizado únicamente investigaciones de este material con procedimientos convencionales como la colada.

El material caracterizado fue fabricado a partir de polvo prealeado con una composición atómica del 82% Cobalto, 9% Aluminio y 9% Wolframio. La precipitación de la fase  $\gamma'$  ha sido lograda mediante tratamientos térmicos de solubilización y maduración.

En todas las probetas, se ha realizado un análisis de la microestructura mediante microscopio electrónico de barrido y microscopio electrónico de transmisión. También se han determinado la composición y los parámetros de red de las fases por difracción de rayos X, todo ello con la finalidad de determinar la influencia de los tratamientos térmicos en la precipitación de la fase  $\gamma'$ .

Los resultados mostrados en este trabajo fueron expuestos en el VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia.





## Abstract

After the finding of the dual microstructure  $\gamma$ - $\gamma'$  in Cobalt base superalloys, many projects have studied the feasibility of their use in applications in extreme environments of temperature and humidity. Because of its good mechanical properties, excellent wear and corrosion resistance and a high melting, Cobalt could be the material used in future generations of turbines.

This work, as part of a major research project, is the characterization of a Cobalt base superalloy manufactured by powder metallurgy, which comprises atomised powder sintered by Spark Plasma Sintering (SPS). This superalloys are manufactured by casting methods, but this work shows a new processing method, Powder Metallurgy.

The characterized material was manufactured from pre-alloyed powder with an atomic composition of 82% Cobalt, 9% Aluminium and 9% Tungsten. The precipitation of the  $\gamma'$  phase has been achieved by thermal treatments of solution and maturation.

The microstructure of all the test pieces has been analysed by scanning and transmission electronic microscopy. The composition and the lattice parameter of the phases has been calculated too by X-ray diffraction. The main objective of these tests is to check the thermal treatments influence in the  $\gamma'$  phase.

The results shown in this work were presented at the VI National Powder Metallurgy Congress and I Iberoamerican Powder Metallurgy Congress



# 1.Introducción

## 1.1 Las Superalaleaciones

Se denominan superaleaciones a aquellas familias de aleaciones metálicas cuyo elemento mayoritario es el Níquel, el Cobalto o el Hierro.[1]. Estas superaleaciones presentan buenas propiedades a alta temperatura, y son usadas en general para aplicaciones de alto rendimiento donde los materiales deben mantener sus propiedades mecánicas a alta temperatura (por encima de los 600 °C)

El uso de las superaleaciones comienza en rangos de temperatura superiores a los 540°C, que es la temperatura a la que el acero común deja de ser una buena opción. Y es que, aunque los materiales refractarios presentan mayores puntos de fusión, no cuentan con las características de resistencia a oxidación que presentan las superaleaciones [2]. Además, los metales refractarios tienen una baja plasticidad a temperatura ambiente, lo que hace muy difícil su procesamiento.

Las superaleaciones presentan algunas características que las diferencian de otro tipo de metales o aleaciones. La primera, es su capacidad de operar a una temperatura cercana a su temperatura de fusión. Si llamamos  $T_{Op}$  a la temperatura a la que estas aleaciones operan, y  $T_F$  a su temperatura de fusión; las superaleaciones siempre cumplen que:

$$\frac{T_{Op}}{T_F} > 0,6.$$

Presentan en general, las mayores fracciones entre temperatura operativa y temperatura de fusión en la industria, con valores que pueden llegar a 0.9 en los mejores casos. La segunda, es que esta capacidad de resistencia se mantiene estable en el tiempo, a pesar de la degradación que sufrirá el material al estar sometido a altas temperaturas de forma casi constante.

Este factor es muy importante, ya que en aplicaciones a alta temperatura los materiales tienden a fallar debido a una deformación inelástica e irre recuperable en función del tiempo, conocida como *creep* o fluencia [3].

A parte de estas características, como en otros materiales estructurales, se exigen buenas propiedades mecánicas; tales como resistencia a tracción o alta tensión de rotura. De la misma manera, se busca una buena resistencia a la corrosión y oxidación, ya que en las aplicaciones donde se opera a altas temperaturas, los materiales suelen estar expuestos a atmosferas que favorecen estos fenómenos.

Después de décadas de investigación de aleantes y métodos de fabricación, se cuenta en la actualidad con superaleaciones base níquel que funcionan a temperaturas superiores a los 650°C. Hoy en día, las superaleaciones base níquel pueden suponer un 40-50% del peso de una turbina de avión [4], en piezas que suelen fabricarse mediante procedimientos de colada muy complejos, siendo en muchos casos estructuras mono cristalinas, con el objetivo de eliminar por completo los bordes de grano. Esta última estrategia se aplica cuando las temperaturas de trabajo son extraordinariamente altas, superiores a los 700 °C y van acompañadas de niveles de tensión elevados.

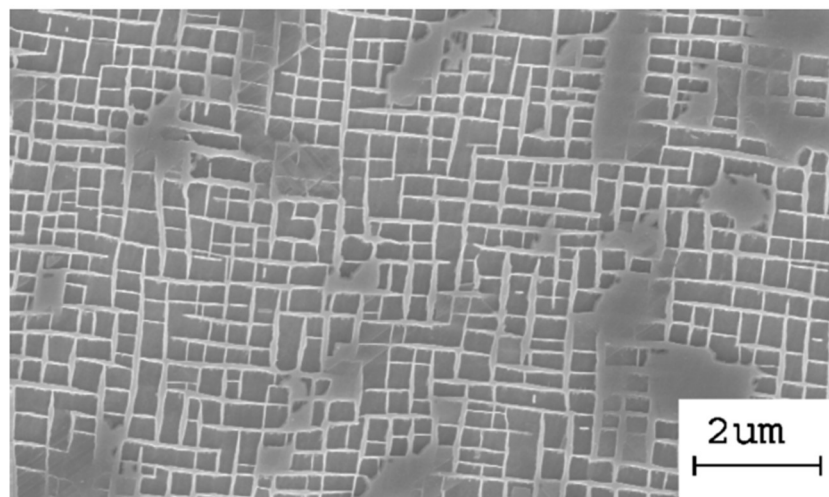
Las buenas propiedades de las superaleaciones a alta temperatura no se deben únicamente al elemento base, dependen directamente de los aleantes que se usen y de la proporción en la que son empleados. El elemento base de las superaleaciones presenta en general una estructura cristalina FCC (*face-centered cubic*), y suele ser Níquel o Cobalto.

Generalmente, el mecanismo para endurecer las propiedades del elemento base es la solución sólida. Se denomina solución sólida cuando en una estructura cristalina, átomos de otros metales se incorporan a esta red. La disolución de los elementos se puede dar mediante la sustitución de algunos átomos de la red cristalina original (posiciones reticulares) por átomos de los metales incorporados, o por la colocación de estos átomos en espacios libres de la estructura cristalina original (posiciones intersticiales) [5]. En cualquier caso, estas alteraciones en la red cristalina interfieren con el movimiento de dislocaciones, obteniendo de esta forma una resistencia mayor que en la del metal base de la aleación [1].

Para el endurecimiento por solución sólida, se usan elementos refractarios con un radio atómico y una estructura electrónica muy diferentes al Níquel o el Cobalto, como pueden ser Molibdeno, Wolframio, Niobio o Renio [6].

Aunque la estructura cristalina FCC es por su estructura atómica compacta, el endurecimiento de las superaleaciones también se debe a la formación de precipitados en su matriz. Estos precipitados pueden ser carburos o boruros metálicos, que sirven para controlar el tamaño de grano y la acumulación de imperfecciones en el límite de grano [7], o, lo que resulta más interesante, intermetálicos como la fase de estructura cristalográfica  $L1_2$  que aparece en las superaleaciones base níquel, conocida como  $\gamma'$  (figura 1).

Cuando en una superaleación base Níquel, la cantidad de Aluminio en la matriz  $\gamma$  empieza a aumentar, comienza a precipitar una nueva fase. Esta fase tiene una composición nominal  $Ni_3Al$ , es denominada  $\gamma'$  y presenta una estructura cristalina  $L1_2$ . Su formación ocurre en estado sólido, cuando la solución sólida de  $\gamma$ -Níquel se encuentra supersaturada de aluminio y se enfría por debajo de su temperatura de equilibrio de solvus.



**FIGURA 1 MICROESTRUCTURA DE UNA SUPERALEACIÓN BASE NÍQUEL CON UN ALTO PORCENTAJE DE  $\gamma'$  EN FORMA CUBOIDAL. L. ROWLAND [6]**

Las redes de la matriz  $\gamma$  y la fase  $\gamma'$  son cristalográficamente coherentes, esto quiere decir que la estructura cristalina  $L1_2$  de  $\gamma'$  es una estructura cristalina cúbica, con un parámetro de red similar al de la estructura FCC de  $\gamma$ . Sin embargo siempre existe un desajuste o variación entre

ambas redes, se trata del denominado *misfit* ( $\delta$ ), el cual se ha descrito para las superaleaciones de base Ni con la Fórmula 1 [6]:

$$\delta = \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{\frac{1}{2}(a_{\gamma'} + a_{\gamma})}$$

#### FÓRMULA 1 FÓRMULA DEL MISFIT PARA SUPERALEACIONES DE BASE NÍQUEL

Donde  $a_{\gamma}$  y  $a_{\gamma'}$  son los parámetros de red de  $\gamma$  y  $\gamma'$  respectivamente. Cuanto mayor sea la diferencia entre estos dos parámetros de red, mayor será el valor del misfit, lo que implicará menor coherencia entre ambas redes cristalinas, ya que una de ellas tendrá unas mayores dimensiones de celda.

Además, se ha comprobado que el valor del misfit está directamente relacionado con la morfología de los precipitados de  $\gamma'$ . En las superaleaciones de Ni, cuando el misfit está comprendido entre 0 y -0.5, los precipitados presentan una geometría cúbica con bordes afilados, pero cuando la coherencia cristalina se va perdiendo y el valor del misfit va tendiendo a valores menores a -0.5, estos precipitados se vuelven esféricos.

El valor del misfit también tiene una influencia importante en la rotura por fluencia de las superaleaciones, presentando mejores propiedades cuanto mayor es y cuanto mayor es la fracción de volumen de  $\gamma'$ [3]. Se puede concluir, que este valor será decisivo en las propiedades mecánicas a altas temperaturas.

El buen comportamiento a altas temperaturas de esta microestructura dual  $\gamma$ - $\gamma'$  es la razón por la que las superaleaciones que se han impuesto frente a las demás en la industria, sean sin duda las de base níquel.

## 1.2 Superalesaciones base Cobalto

Aunque el cobalto y el níquel tienen la misma estructura FCC a alta temperatura y sus puntos de fusión están a 1495°C y 1455°C respectivamente, son las superaleaciones base níquel las que más se han investigado y desarrollado en la industria, debido a las buenas propiedades que presenta la fase  $\gamma'$ ( $Ni_3Al$ ).

Esta tipo de fase no se había desarrollado con éxito en las superaleaciones base Cobalto, ya que aunque si se había observado la existencia de intermetálicos de Cobalto, como el  $Co_3Ti$  ( $L1_2$ ) [8] [9] o  $Co_3Ta$  (FCC) [10][11], su comportamiento a altas temperaturas no fue bueno.

En el caso del  $Co_3Ti$  su uso se limita a temperaturas de 800 °C debido a la baja estabilidad del precipitado cuando contiene otros aleantes [9]. Por otra parte, la estructura FCC del  $Co_3Ta$  es metaestable y se convierte fácilmente en hexagonal compacta (HCP). En cualquier caso, el desajuste de sus parámetros de red (*Misfit*) ronda el 1.0%, que es demasiado alto comparado con los valores típicos que presentan las superaleaciones base níquel, entre -0.1% y 0.5% [12].

En consecuencia, tradicionalmente se han fabricado superaleaciones de base Cobalto reforzadas por solución sólida o por precipitación de carburos, aunque su resistencia a alta temperatura siempre ha sido menor que la de las superaleaciones base níquel.

Sin embargo, en el año 2006, Sato et al. [13], estudiando el diagrama del sistema ternario Co-Al-W (figura 2), encontró un compuesto ternario con la estructura  $L1_2$  y estequiometría  $Co_3(Al,W)$  estable a alta temperatura. Esta fase se denominó  $\gamma'$  debido a que tanto la

estequiometría como la estructura cristalina son similares a la fase  $\gamma'$  de las superaleaciones de Níquel, en la figura 3 se muestran los precipitados con forma de cuboide publicados.

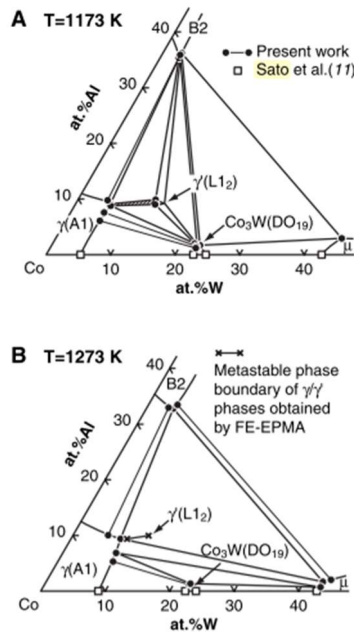


FIGURA 2 DIAGRAMA DEL SISTEMA Co-Al-W A 900°C Y 1000°C . SATO ET AL [13]

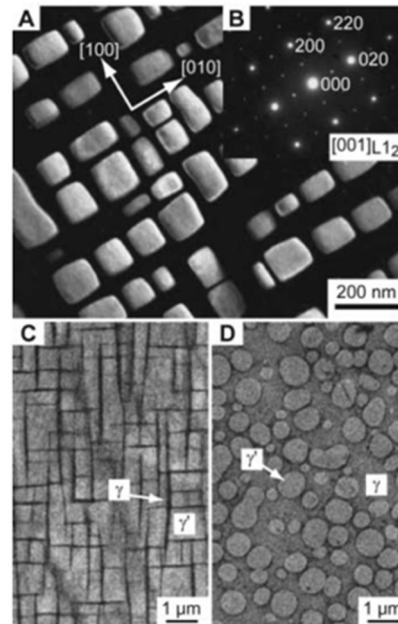


FIGURA 3. DETALLE DE LA MICROESTRUCTURA ENCONTRADA POR SATO ET AL.[13]

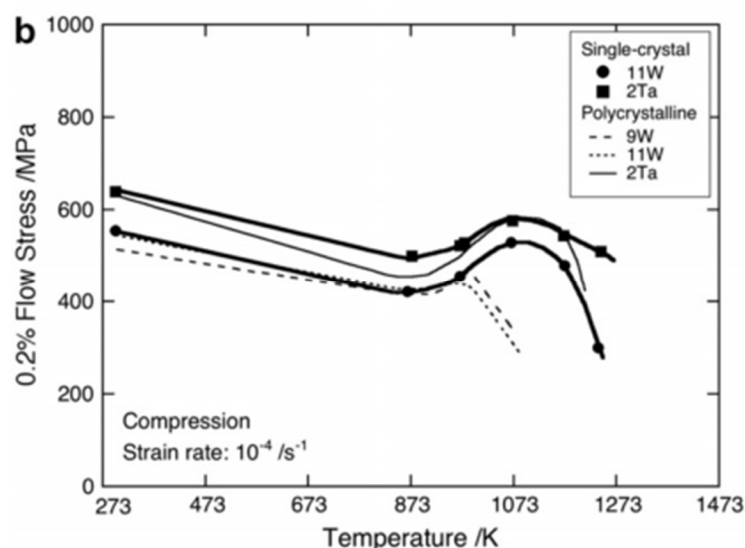
Mediante el uso de tratamientos térmicos de solubilización y maduración, se obtuvo una estructura dual  $\gamma$ - $\gamma'$  similar a la de las superaleaciones base níquel, la cual presenta buenas propiedades a altas temperaturas.

Para hacer una estimación de las propiedades mecánicas de esta nueva superaleación (Co-9.2Al-9W, %atómico) se comparó su dureza en caliente con la de una de las superaleaciones en base Níquel más usadas, *Waspaloy* (Ni-21Cr-2.5Mo-13Co-2.9Al-3.5Ti-0.3C, %atómico), obteniéndose unos resultados muy similares.

Este trabajo abrió una vía de investigación para el desarrollo de una nueva familia de superaleaciones de base Cobalto, similares a las de base níquel por su estructura dual  $\gamma$ - $\gamma'$  y sus buenas propiedades a alta temperatura, pero con puntos de fusión mayores[13].

### 1.2.1 Nuevas superaleaciones con base Cobalto y microestructura dual $\gamma$ - $\gamma'$

Después de la publicación de este trabajo, diversos grupos de investigación realizaron estudios sobre las propiedades mecánicas a altas temperaturas de estas nuevas superaleaciones. Se observó en varios de estos estudios [14]–[16] un comportamiento muy inusual en el límite elástico. Y es que, tras la típica bajada como consecuencia del aumento de la temperatura, a partir de los 600°C el límite volvía a subir hasta alcanzar un pico máximo a 800°C. Se producía por tanto un segundo endurecimiento a altas temperaturas. Se puede observar este comportamiento en la gráfica de la Figura 4.



**FIGURA 4 RESULTADOS DE ENSAYO A FLUENCIA DE VARIAS SUPERALEACIONES BASE COBALTO CON DISTINTO CONTENIDO DE W [15]**

Respecto a la temperatura de fusión de estas superaleaciones, Pollock et al. concluyó en un estudio en 2010 [17], que la temperatura de *liquidus* (fusión) en varias superaleaciones con base Cobalto y estructura dual (siempre manteniendo los porcentajes de Aluminio y Wolframio en aproximadamente un 9%), era entre 100 y 150°C mayor que en superaleaciones de base níquel. Esta diferencia podría permitir el uso de este material en la cámara de combustión de turbinas de gas, actualmente fabricadas con superaleaciones base níquel, ya que permitiría aumentar la temperatura operativa de la máquina, y en consecuencia su eficiencia.

El comportamiento a fluencia de las superaleaciones de base Cobalto con estructura dual, también fue estudiado por Pollock et al [18]. Se observó que las aleaciones con un porcentaje en volumen de  $\gamma'$  mayor presentaban mejores propiedades frente a fluencia. Además, se concluyó que el *misfit* de las aleaciones era positivo, al contrario que en las de base Níquel. Estudios posteriores, sugirieron que el hecho de que el misfit de las superaleaciones base Cobalto sea positivo, podría estar muy ligado a unas propiedades mecánicas muy buenas [19].

Otros estudios posteriores exploraron la adición de otros metales a este tipo de aleaciones [20]–[22]. Destacan el Titanio y el Tántalo como buenos estabilizantes de la fase  $\gamma'$ . Todas estas propiedades fueron estudiadas en superaleaciones fabricadas por colada.

### 1.3 Procesamiento por tecnología de polvos

En la actualidad, la pulvimetalurgia (PM) es reconocida como un método de fabricación muy apropiado para la fabricación de pequeñas piezas de geometría compleja y a bajo coste. Aunque esta es la faceta más común en la industria, en la que prima la importancia de los costes frente a las propiedades del material (siempre en unos límites tolerables), existen otras aplicaciones en las que la Pulvimetalurgia puede ser una gran alternativa, o incluso la única vía de fabricación.

Uno de los principales motivos por el que la pulvimetalurgia presenta menores costes de fabricación frente a otros procesos, es la menor cantidad de energía requerida, así como el gran coeficiente de aprovechamiento del material de partida. En la Figura 5 tenemos una comparativa donde se observa la diferencia entre la pulvimetalurgia y otros procesos, podemos ver que esta presenta el mayor ratio de aprovechamiento de material, a la vez que el

menor consumo energético. Todo ello, sumado al hecho de que la mecanización es prácticamente eliminada del proceso de fabricación. [23].

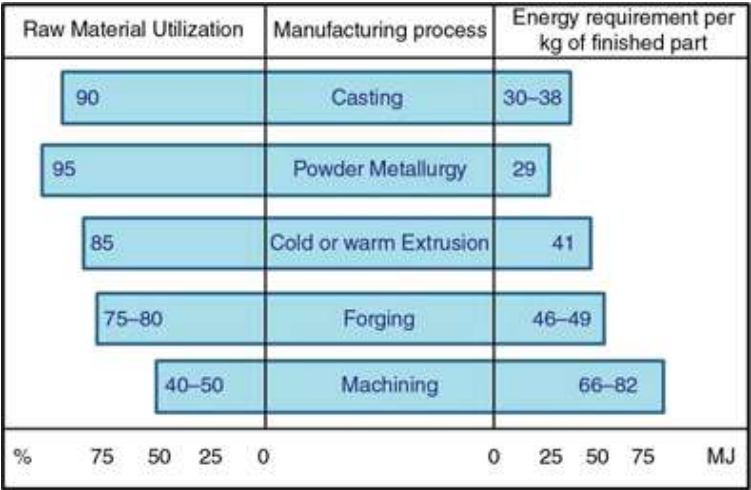


FIGURA 5. GRAFICA COMPARATIVA DEL APROVECHAMIENTO DE MATERIAL Y EL GASTO ENERGÉTICO EN DIFERENTES MÉTODOS DE FABRICACIÓN

Pero, aunque sea la más llamativa, la disminución del precio no es la principal ventaja de la metalurgia, ya que con este método se consiguen además tolerancias dimensionales difícilmente alcanzables por otras vías, así como unos acabados superficiales de buena calidad. En la figura 6 se muestra una comparativa de la pulvimetalurgia frente a otras alternativas en términos de tolerancias dimensionales y resistencia mecánica[24], podemos apreciar como la pulvimetalurgia presenta unas tolerancias dimensionales comparables a las de los materiales plásticos a la vez que una resistencia equiparable a la de los metales fabricados por forja o colada.

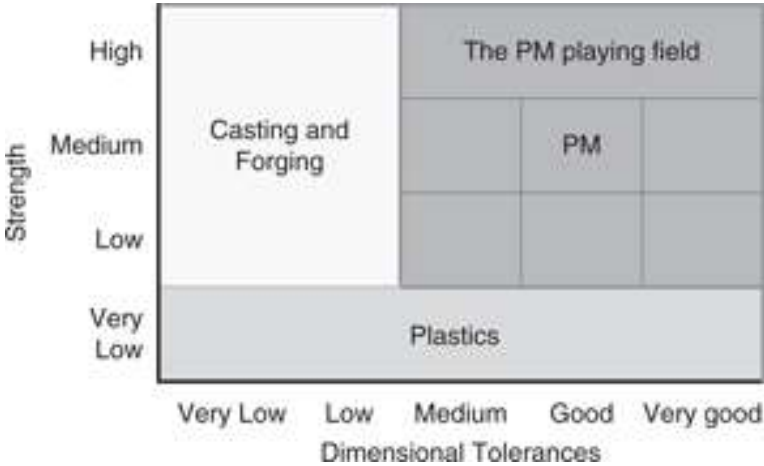


FIGURA 6. MAPA CONCEPTUAL DE LAS COTAS DE RESISTENCIA MECÁNICA Y TOLERANCIAS DIMENSIONALES ALCANZADAS POR CADA MÉTODO DE FABRICACIÓN

Sin embargo, la PM convencional presenta también algunos inconvenientes frente a otros procesos más habituales como puede ser la forja. Ya que, dependiendo del procedimiento de consolidación, tras la sinterización del polvo, la densidad de la pieza final suele ser menor que la densidad teórica del material. Esta diferencia de densidades se debe a que, durante la sinterización, aparece cierta porosidad en el material, lo cual tiene como consecuencia un empobrecimiento de las propiedades mecánica.

Aun teniendo presente la presencia de poros, existen aplicaciones que solo pueden ser desarrolladas mediante pulvimetalurgia, como los carburos cementados o la mayoría de los



materiales refractarios. También tenemos ejemplos donde la presencia de estos poros es imprescindible; como los rodamientos auto lubricantes, ya que no hay otra forma de fabricar un material con las características que se requieren para esta aplicación: porosidad y propiedades mecánicas aceptables.

Además, la pulvimetalurgia presenta algunas mejoras en propiedades frente a la forja; ya que, mientras que las piezas fabricadas por forja presentan una microestructura orientada según la dirección de la deformación plástica, las piezas fabricadas por rutas pulvimetalúrgicas presentan una microestructura libre de texturas.

En la medida en la que mediante los métodos pulvimetalúrgicos se consiguen densidades cercanas a las densidades teóricas de los materiales, se logran materiales que reúnen las ventajas de la pulvimetalurgia, pero sin el principal inconveniente de este método. La microestructura homogénea y el pequeño tamaño de grano logrado a través de rutas pulvimetalúrgicas, implica que un material fabricado por este procedimiento presentará mejores propiedades que siendo fabricado por otros métodos [25].

### 1.3.1 Polvos metálicos para la fabricación de superaleaciones

Desde el punto de vista de composición química, los polvos metálicos pueden clasificarse como elementales o prealeados o predifundidos.

Los polvos elementales están formados por un único metal, pueden ser usados para la fabricación de piezas de metal puro o para ser aleados con otros materiales incorporados también en forma de polvo. Si esta adición se hace de tal forma que los elementos de aleación quedan adheridos por difusión en la superficie del polvo, se denominan predifundidos. En el caso de los polvos prealeados, como su nombre indica, cada partícula tiene la composición química de la aleación deseada y se usan para producir aleaciones que no pueden formarse mediante otra técnica.

Los polvos prealeados se producen principalmente por atomización. La atomización es un proceso que consiste en fundir un metal o una mezcla de estos y rociarlo en pequeñas gotas, las cuales solidifican formando partículas de polvo. Existen varias maneras de atomizar el polvo, puede hacerse aplicando gas o agua a alta velocidad al flujo de metal fundido; o mediante atomizado centrífugo, donde se vacía el metal fundido sobre un disco que gira rápidamente, rociando el metal pulverizado en todas direcciones. El método más empleado es la atomización por gas, ya que permite controlar el tamaño del polvo fabricado variando la velocidad del gas aplicado [2].

La atomización cuenta además con algunas ventajas adicionales. La principal ventaja que encontramos es la menor contaminación del polvo durante su fabricación; ya que en la molienda el polvo puede degradar los cuerpos moledores contaminando el material producido. Destacan, además: el menor riesgo de oxidación que se encuentra en la atomización (debido a que se hace en atmósfera controlada y a que se usa un gas inerte para la fabricación del polvo), la rapidez de fabricación, los grandes volúmenes de producción de polvo que se logran y la gran reproducibilidad que presenta este método.

El proceso de aleación mecánica consiste en la introducción de diversos polvos elementales en una vasija con cuerpos moledores que se hace girar en un molino rotatorio controlando los parámetros de molienda. La aleación mecánica se basa en las colisiones de alta energía entre

los cuerpos moledores con las paredes de la vasija y el polvo. Estas colisiones, deforman, fracturan y sueldan continuamente unas partículas de polvo con otras; aleando de esta forma los polvos iniciales y obteniendo un polvo final con morfología y composición homogénea, además de propiedades mecánicas totalmente diferentes a las de los polvos iniciales.

### 1.3.2 Consolidación PM de alta densidad.

Existen métodos de procesamiento por PM que consiguen procesar materiales netamente densos. Entre ellas cabe destacar el *Spark Plasma Sintering* (SPS), *Hot Isostatic Pressing* (HIP) y la laminación o la extrusión de polvos.

En el caso de la laminación y la extrusión y de polvos; los procedimientos de fabricación son muy similares a los usados convencionalmente con lingotes. La principal diferencia es que en estos casos los lingotes son sustituidos por polvos metálicos, generalmente mezclados con algún aglutinante o lubricante. En ambos procesos se consigue una buena densificación del material.

Con las técnicas de SPS o HIP, dos de las técnicas de consolidación rápida más utilizadas, se consigue consolidar el material mediante la aplicación simultánea de presión y calor. La principal ventaja de aplicar los dos parámetros de forma simultánea, es que tanto la temperatura alcanzada como la presión aplicadas son menores que en procesos donde se aplican por separado. Esto además implica menores tiempos de fabricación a temperaturas más bajas, por lo consiguen piezas con un tamaño de grano más pequeño y mejores propiedades que con otros métodos.

En el caso del SPS, que consiste en la aplicación simultánea de corriente continua y presión unidireccional, el polvo es consolidado por el efecto Joule producido por la corriente eléctrica en las partículas. La presión aplicada de forma simultánea provoca una mejor densificación [26].

## 2. Motivación y Objetivos

En el ámbito de la ingeniería, encontramos aplicaciones donde se opera con fluidos a muy altas temperaturas. Tenemos ejemplos como los intercambiadores de calor o las turbinas, (ya sean para la producción de energía o para la propulsión de aeronaves) en los cuales, además, las temperaturas máximas alcanzadas son de gran importancia para su eficiencia.

Una vez que el diseño y los regímenes de funcionamiento han sido optimizados, como en estos ejemplos; son los materiales de fabricación los que marcan una verdadera evolución en la técnica y en la industria. Por este motivo la investigación de materiales apropiados para operar a altas temperaturas y de sus respectivas técnicas de fabricación adquiere una gran importancia para el desarrollo de sectores como el aeroespacial o el energético.

Tradicionalmente, en aplicaciones donde se opera a temperaturas extremas, es común el uso de algunos materiales como las superaleaciones de base níquel o las aleaciones TiAl. El uso de las superaleaciones de base níquel se debe principalmente a la microestructura dual ( $\gamma$ - $\gamma'$ ), ya que es la relación entre la cantidad, forma y distribución de la fase  $\gamma'$  en la matriz  $\gamma$ , la que determinará el buen comportamiento mecánico del material en estas condiciones.

Desde que en el año 2006 Sato et al. consiguiera precipitar la fase de estequiometría  $\text{Co}_3(\text{Al,W})$  ( $\gamma'$ ) en una matriz FCC ( $\gamma$ ) en superaleaciones con base Cobalto, diversas investigaciones han explorado la viabilidad de fabricación de estas nuevas superaleaciones base Cobalto con éxito. Abriéndose de este modo, una nueva vía en el proceso de mejora de los materiales para aplicaciones a alta temperatura.

Desde ese momento, se han publicado muchos estudios sobre estas nuevas superaleaciones, pero todos ellos con materiales fabricados mediante métodos de colada, con los inconvenientes y costes que eso conlleva.

Este trabajo de caracterización se realiza como parte de un proyecto que explora la viabilidad del procesamiento de superaleaciones base Cobalto con precipitados  $\gamma'$  a través de rutas pulvimetalúrgicas. Este tipo de procesamiento es muy novedoso para estas aleaciones y puede resultar muy atractivo por sus múltiples ventajas frente a los métodos tradicionales de colada. Como, por ejemplo; un ajuste más flexible de las composiciones, un menor gasto energético en la fabricación o un mayor aprovechamiento del material, con el ahorro económico que todo esto supone.

Por otro lado, el uso de polvo prealeado atomizado en gas nos evita la posible contaminación que la molienda mecánica produce y con ello evitar la formación de precipitados indeseados. La consolidación del polvo por SPS nos aportará además unos tiempos de fabricación cortos, siendo de unos minutos frente a las horas que necesitan otros métodos.

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de la viabilidad del uso de polvo prealeado para la obtención de superaleaciones de base Cobalto de estructura tipo  $\gamma$ - $\gamma'$ . Para lograrlo, se ha partido de un polvo de composición Co-9Al-9W consolidado por SPS y se han planteado los siguientes objetivos parciales:

- Estudio de viabilidad de la consolidación de las muestras por SPS.

- Estudio de la viabilidad de distintos tratamientos térmicos para la obtención de la fase  $\gamma'$ .
- Estudio del efecto de los tratamientos térmicos sobre la microestructura final de la aleación estudiada, Co-9Al-9W.

### 3. Procedimiento y Materiales

A continuación se presenta en un esquema el procedimiento seguido para caracterizar las distintas fases del proceso de fabricación del material. Se partía de un polvo prealeado, que fue consolidado en una probeta mediante SPS. Esta probeta fue cortada en varias piezas para realizar distintos ensayos de caracterización. La primera de estas piezas se reservó para la caracterización del polvo consolidado sin tratamientos térmicos, otra fue sometida a un tratamiento térmico de solubilización, mientras que una tercera recibió un tratamiento de solubilización más maduración. Posteriormente se realizaron ensayos de caracterización con el objetivo de estudiar la microestructura de cada una de las piezas y el efecto que produce en ella de los tratamientos térmicos.

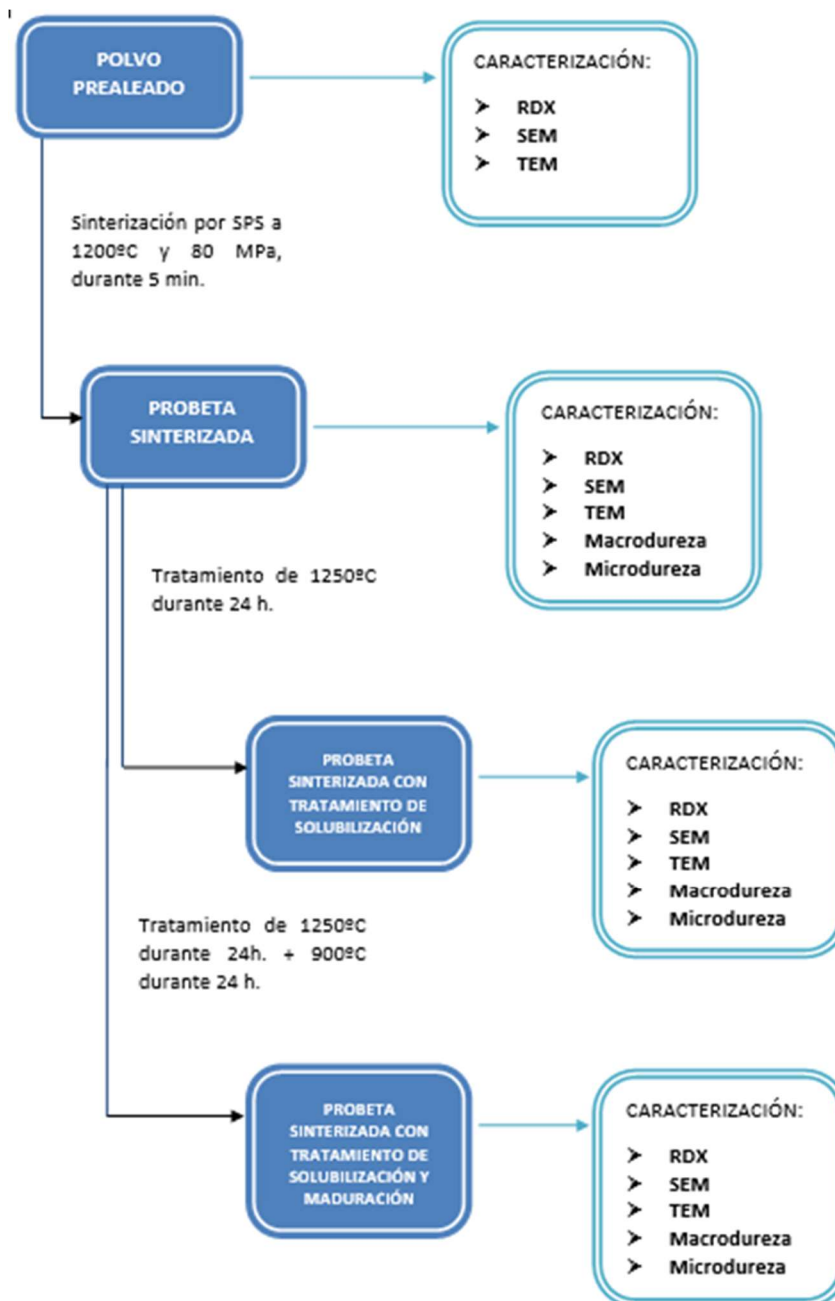


FIGURA 7. ESQUEMA DE LOS PROCEDIMIENTOS Y EL ORDEN SEGUIDO EN EL PROYECTO

## 3.1 Materiales

En este trabajo se caracteriza una superaleación base Cobalto consolidada a partir de polvo metálico prealeado. Se trata de polvo atomizado en gas (suministrado por la Universidad Nacional de Kongju, Corea del Sur), y cuenta con una composición atómica de un 9% de aluminio, un 9% de wolframio y un 82% de Cobalto.

### 3.1.1 Propiedades del polvo prealeado

El polvo suministrado tiene una composición atómica del 9% de wolframio, el 9% de aluminio, y un 82% de Cobalto; fue fabricado mediante atomización en la Universidad Nacional de Kongju, Corea del Sur. Antes de la realización de este trabajo, todos los datos acerca del polvo fueron facilitados para conocer el material de partida de las probetas estudiadas.

#### 3.1.1.1 Análisis Químico

Este análisis se realizó con la finalidad de conocer la cantidad de elementos no deseados presentes en la mezcla del polvo. Se llevó a cabo con LECO Analysis (LECO CS200 para carbono y azufre, y LECO TC500 para oxígeno y nitrógeno.)

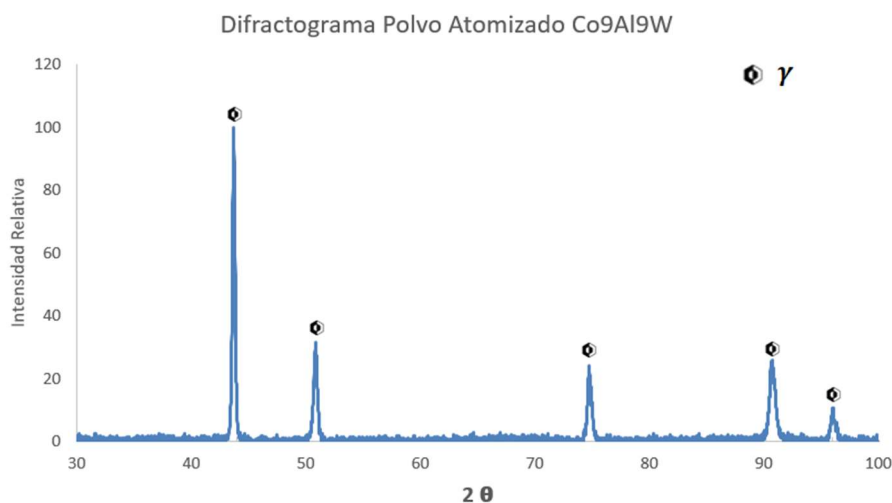
**TABLA 1. LECO ANALYSIS OF Co-9Al-9W ATOMIZED POWDER.**

Co-9Al-9W Atomizado	C	O	S	N
% atómico	-0.0007 ± 0.001	0.04 ± 0.01	-0.0001 ± 0.002	0.0017 ± 0.0002

Teniendo en cuenta los datos obtenidos, se descarta la presencia de carbono y azufre y de nitrógeno y oxígeno la cantidad es muy pequeña. La presencia de estos elementos puede dar lugar a la formación de compuestos indeseados que podrían impedir conseguir la precipitación de fases deseadas.

#### 3.1.1.2. Difracción de rayos X

En el análisis del difractograma obtenido, se detectó una única fase,  $\gamma$ , con estructura cristalina FCC. Esto implica que el polvo consiste en una solución sólida de W y Al en la red cristalina de Co, ya que no se aprecian picos extras pertenecientes a ninguno de estos elementos.



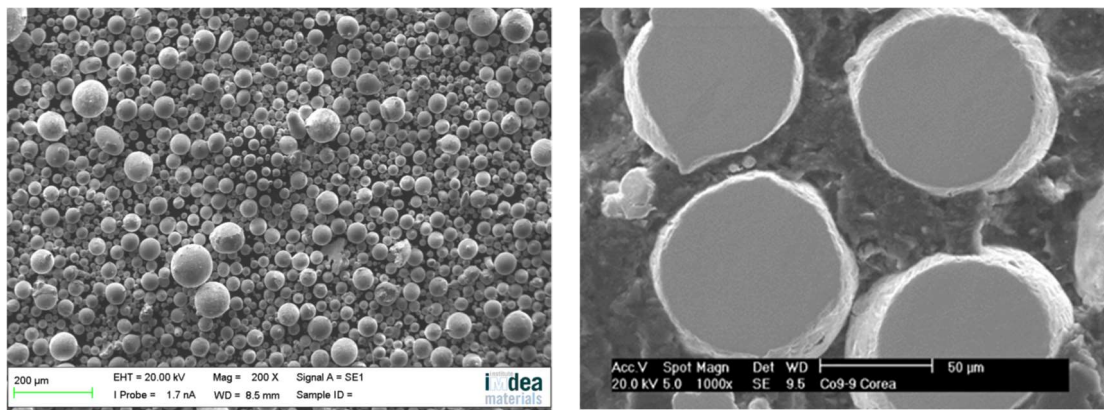
**FIGURA 8 DIFRACTOGRAMA DEL POLVO METÁLICO**

**TABLA 1 PARÁMETROS DE RED DEL POLVO**

Material	Parámetro de red a
Co9Al9W atomizado	3.578 Å

### 3.1.1.3 Análisis microestructural

En las siguientes micrografías (Figura 9) tomadas por SEM puede observarse como las partículas de polvo tienen una geometría esférica. Podemos ver, además, a través de la sección transversal de la figura de la derecha, como el polvo muestra una microestructura homogénea corroborando los resultados obtenidos anteriormente.



**FIGURA 9 DETALLE DEL POLVO PREALEADO**

## 3.2 Consolidación de las muestras y desarrollo de las microestructuras duales

El método usado para consolidar el polvo fue SPS. Se procesaron discos de 20 mm de diámetro y 5 mm de altura, en una matriz de grafito recubierta con una lámina de wolframio que evita la difusión del carbono en la muestra [27]. La temperatura y la presión aplicadas durante el proceso de consolidación fueron 1200°C y 80 MPa respectivamente, que se mantuvieron simultáneamente durante 5 minutos con una velocidad de calentamiento de 100°C/min.

### 3.2.1 Tratamientos térmicos

Una vez el polvo fue consolidado, se procedió a la realización de los tratamientos térmicos con la intención de estabilizar la fase  $\gamma'$ . Estos tratamientos se realizaron en un horno tubular de alto vacío Carbolite HVT 15/50/450.

En el tratamiento de solubilización el ciclo térmico se programó con una rampa de calentamiento de 5°C/min desde la temperatura ambiente hasta los 1250°C, permaneciendo a esta temperatura durante 24 horas y enfriándose después hasta la temperatura ambiente con una rampa térmica de 5°C/min.

En el caso del tratamiento de solubilización más maduración el proceso fue idéntico hasta la finalización de las 24 horas a 1250°C; en este caso se bajó la temperatura hasta los 80°C para posteriormente volver a subir a 900°C y permanecer así 24 horas, volviendo a temperatura ambiente al finalizar este tratamiento. Todas las variaciones de temperatura se llevaron a cabo con la misma rampa térmica, de 5°C/min.

En la siguiente tabla se muestra el nombre que recibirá en adelante cada probeta, según el tratamiento térmico recibido:

**TABLA 2 NOMENCLATURA Y CARACTERÍSTICAS DE LAS PROBETAS CONSOLIDADAS**

Estado	Parámetros	Nomenclatura
Consolidada	SPS: 1200 °C, 5 min	Co9Al9W
Solubilizada	24 horas a 1250°C	Co9Al9W Solubilizada
Solubilizada y Madurada	24 horas a 1250°C y 24 horas a 900°C	Co9Al9W Madurada

### 3.3. Caracterización de las muestras

En este apartado se describirán todas las técnicas utilizadas en el proceso de caracterización de las probetas anteriormente descritas.

#### 3.3.1 Preparación metalográfica de las probetas

Dada la importancia de la microestructura en este tipo de superaleaciones, por lo que la preparación superficial para el análisis de las muestras en los diferentes microscopios es sin duda un proceso que adquiere relevancia.

A la hora de ver una muestra metálica y tomar fotos de esta en un microscopio, es muy importante que la superficie a examinar esté totalmente pulida y lo más limpia posible. La ausencia de imperfecciones y suciedad facilitará la correcta identificación de la microestructura de las muestras.

Para pulir las probetas se siguió el proceso habitual. Este proceso consiste en ir pasando las probetas por diferentes superficies abrasivas, cada una con menor poder abrasivo que la anterior, con la finalidad de ir eliminando paulatinamente todas las rayas del abrasivo anterior e imperfecciones superficiales de la probeta. El proceso consta de dos partes: en primer lugar, se realiza un desbastado para eliminar las rayas más gruesas, y posteriormente un proceso de pulido para obtener una superficie espejo.

El proceso de desbastado se realizó con lijas desde 320 a 4000 según el tamaño de grano del abrasivo; siempre variando la dirección del lijado 90° al pasar de una lija a la siguiente. Esto ayuda en la comprobación con el microscopio óptico de que no quedan rayas en la dirección del anterior lijado y se puede comenzar con el siguiente abrasivo. Cuando el proceso de lijado concluye se observan muy pocas rayas en la superficie de las probetas, siendo estas además muy finas. Es entonces cuando comienza el proceso de pulido.

El pulido se lleva a cabo con una máquina pulidora, en este caso la máquina utilizada es una BEUHLER VECTOR. El procedimiento es similar al lijado en algunos aspectos, ya que consiste en ir puliendo las probetas con una serie de paños y polvos abrasivos cada vez más finos, hasta que queda una superficie totalmente libre de rayas e imperfecciones. Se usó correlativamente y con sus respectivos paños pastas de diamante de 9µm, 3µm y 1µm, y para terminar una disolución de OP-S de 0.2 µm. Esta disolución puede atacar en diferente medida la superficie de la muestra.

Debido a que la solución de OP-S no atacó la superficie de la muestra lo suficiente como para revelar la microestructura, se utilizó una mezcla de 2 ml HCl + 5 g FeCl<sub>3</sub> + 99 ml de etanol (CH<sub>3</sub>OH) que consiguió revelar la microestructura. Esta composición ataca preferentemente la fase  $\gamma$  de la aleación, facilitando la identificación de la fase  $\gamma'$ .

#### 3.3.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning electron microscopy*, en adelante SEM) fue empleada para el análisis de la microestructura de todas las probetas, con la finalidad de poder identificar todas las fases presentes en cada una y proceder a su posterior comparación.



Se usaron dos equipos distintos, uno en la Universidad Carlos III y otro en el Instituto Madrileño de Estudios Avanzados de Materiales (en adelante IMDEA Materiales).

El equipo usado en IMDEA Materiales es un microscopio electrónico de barrido EVO MA15 de Zeiss. En lo referente a los parámetros de utilización; el potencial fue de 20.00 kV, el Spot Size fue 450, y la distancia de trabajo varió entre 7.5 y 8 mm.

El equipo usado en la Universidad Carlos III es un microscopio SEM TENEO de FEI. El potencial fue de 10kV mientras que la distancia de trabajo se mantuvo en los 10 mm aproximadamente.

### 3.3.3 Análisis de la porosidad

Dada la importancia de la porosidad en las aleaciones fabricadas por pulvimetalurgia, se realizó un análisis del porcentaje de porosidad de las muestras. Para llevarlo a cabo se usó la herramienta de software *ImageJ*.

Para realizar el análisis, en primer lugar, se toma una micrografía y se ajusta el contraste para que los poros queden más oscuros que la superficie de la probeta (Figura 10.a)). Después, se utiliza la herramienta *threshold*, con la que podemos seleccionar determinados píxeles en función de su oscuridad, ajustamos manualmente hasta que todos los poros quedan marcados en rojo (Figura 10.b)). En último lugar, binarizamos la imagen, dejando los píxeles rojos en color negro, y el resto de la imagen en color blanco (Figura 10.c)). Esta imagen binarizada permite al programa calcular el porcentaje de píxeles negros (correspondientes a los poros) en la imagen completa.

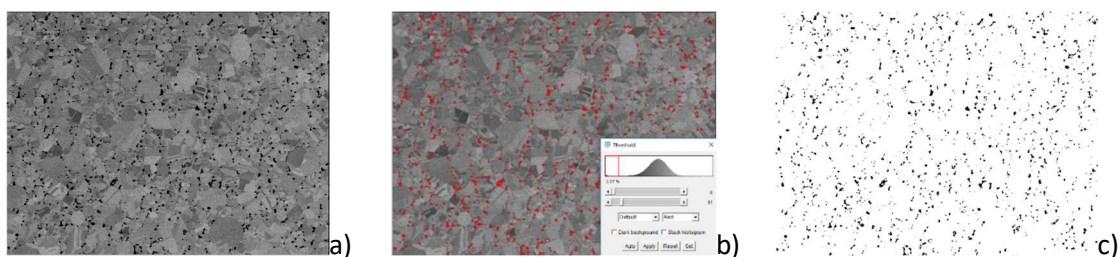


FIGURA 10 PROCESO DE BINARIZACIÓN DE UNA MICROGRAFÍA

Como cada micrografía corresponde aproximadamente a 2 mm<sup>2</sup> de superficie, se utilizan 6 micrografías por análisis, escogiendo distintas zonas de la probeta para cada una de ellas; garantizando de esta forma que toda la probeta ha sido inspeccionada.

### 3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión

Microscopía electrónica de transmisión (*Transmission electron microscopy*, en adelante TEM) fue utilizada para obtener micrografías de mayor calidad que las obtenidas en el SEM, con la finalidad de estudiar la microestructura de las fases con más detalle una vez identificadas en el SEM. En este equipo también existe la posibilidad de estudiar la composición química de la probeta

Para poder estudiar la superaleación en el TEM es necesaria la extracción de lamelas con un equipo FIB-FEGSEM Helios NanoLab 600i de FEI con cañón de iones de Ga incorporado. En el que el micromecanizado de la lamela se produce con iones de Ga, esta lamela es extraída y pegada en un grid de Cu para conseguir el espesor necesario para el análisis por TEM, unos 50nm.

El equipo de TEM utilizado fue el Talos F200X, de FEI. El cual también permite realizar análisis químicos por espectrometría de energías dispersivas.

### 3.3.5 Difracción de rayos-X

Se empleó la difracción de rayos-X (DRX) para identificar las fases presentes en cada una de las probetas. Para ello se empleó un difractómetro de rayos-X Empyrean, de PANalytical, que utiliza el método de dispersión de ángulos.

Se trabaja con una longitud de onda fija utilizando un haz de rayos-X monocromado ( $K_{\alpha}$  de Cu,  $\lambda=1,5105\text{\AA}$ ) y se miden los ángulos de difracción ( $2\theta$ ) en concordancia con la ley de Bragg (Ecuación 1). Se usa la configuración geométrica de Bragg-Brentano, donde el haz y el detector giran con un ángulo de  $2\theta$ . Las medidas se han realizado en condiciones de tensión de 45kV y de intensidad de 40mA, con un paso de  $0,0131^{\circ}$  y un tiempo por paso de 438.345s.

En el análisis de los difractogramas, se ha utilizado el software *Data Viewer* para la medición de los picos y *X'Pert HighScore Plus* para la determinación de sus respectivas fases, ambos programas de PANalytical. *Microsoft Excel* fue utilizado para la representación gráfica de los resultados obtenidos.

Tras la identificación de los picos en los difractogramas, se procedió al cálculo de los parámetros de red de  $\gamma$  y  $\gamma'$ . Este parámetro de red se obtiene mediante la ley de Bragg:

#### ECUACIÓN 1 ECUACIÓN LEY DE BRAGG

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Dónde  $d_{hkl}$  es la distancia entre átomos pertenecientes a un mismo plano cristalográfico,  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo empleado,  $\theta$  es el ángulo de difracción, y  $n$  un parámetro que depende del medio en el que se realiza el ensayo,  $n = 1$  ya que el ensayo se realiza en aire.

Posteriormente se obtiene el parámetro de red con la Ecuación 2, relacionando la distancia  $d_{hk}$  (calculada con la Ecuación 1) con la dirección del plano en el que ha sido hallada y asumiendo simetría cúbica.

#### ECUACIÓN 2 RELACIÓN ENTRE EL PARÁMETRO DE RED Y LA DISTANCIA ENTRE ÁTOMOS

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Una vez calculados los parámetros de red de  $\gamma$  y  $\gamma'$ , se calcula el misfit entre estas dos fases en el plano que mayor intensidad presente en el difractograma. El misfit se calculará con la siguiente formula.

#### ECUACIÓN 3 FORMULA DEL MISFIT

$$\delta = \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{\frac{1}{2}(a_{\gamma'} + a_{\gamma})}$$

Siendo  $a_{\gamma'}$  y  $a_{\gamma}$  los parámetros de red de  $\gamma'$  y  $\gamma$  respectivamente.

### 3.3.7 Dureza

Para comprobar la dureza del material se hicieron dos tipos de ensayos, macrodureza y microdureza.

Este método consiste en la penetración de una punta de diamante con forma de pirámide de ángulo base  $136^{\circ}$  sobre la superficie del material. Una vez realizada la penetración, se miden las dos diagonales de la marca resultante, y teniendo en cuenta estas medidas el equipo calcula la dureza Vickers con la Ecuación 4.

#### ECUACIÓN 4 ECUACIÓN DE LA DUREZA VICKERS

$$HV = \frac{1.8514 \cdot F}{d^2}$$

Donde  $F$  es la fuerza con la que incide la pirámide en la superficie, en kilogramos de fuerza, y  $d$  es el promedio de las dos diagonales de la marca.

Los ensayos de microdureza se realizaron en la Universidad Carlos III, con un equipo *Zwick Roell* modelo *ZHVμ*. La fuerza empleada fue de 0,1 kilogramos, mientras que el tiempo de penetración fue de 10 segundos.

Los ensayos de macrodureza fueron realizados en IMDEA Materiales con una máquina Nexus 4303, de *Innovatest*. La fuerza empleada fue de 30 kilogramos y el tiempo de aplicación fue también de 10 segundos.



## 4. Resultados y discusión

En este punto se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras. Comenzando por una discusión de la microestructura y el efecto que producen los tratamientos térmicos en ésta. Seguido por el estudio de la dureza de las muestras con el fin de tener una aproximación de las propiedades mecánicas que se podrían esperar.

### 4.1 Caracterización de la microestructura

La caracterización de la microestructura se llevará a cabo con el análisis de las fases por rayos X y la verificación de los resultados obtenidos mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) y microscopio electrónico de transmisión (TEM).

#### 4.1.1 Análisis de la microestructura de las muestras consolidadas

El análisis por DRX (figura 11) muestra el difractograma de la superaleación Co-9Al-9W después de la consolidación, los picos que se observan pertenecen a las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$ . La fase  $\gamma$  es una solución sólida de Aluminio y Wolframio en la red de Cobalto, tiene una estructura cristalina FCC. La fase  $\gamma'$  tiene una estequiometría  $\text{Co}_3(\text{Al,W})$  con estructura cristalina FCC ( $L1_2$ ) y coherente con  $\gamma$ , los picos que sólo pertenecen a esta fase presentan picos de baja intensidad relativa.

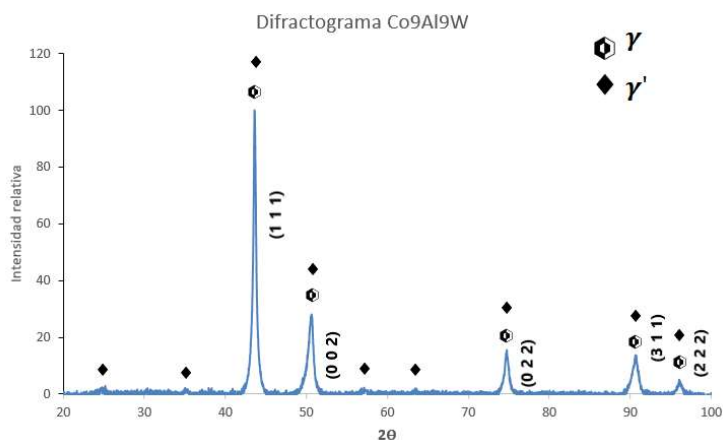


FIGURA 11 DIFRACTOGRAMA DE LA PROBETA CONSOLIDADA SIN TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Con la ley de Bragg, se calculan los parámetros de red de cada fase (Tabla 3). Para ello se toman los valores de  $2\theta$  obtenidos del difractograma y los planos cristalinos asociados a cada ángulo, debido a que presenta una estructura cristalina FCC. En este caso se considerará el pico más intenso del difractograma es el pico doble presente en  $43^\circ$  (Figura 12) y el plano será el (111).

TABLA 3 PARÁMETROS DE RED DE LAS FASES  $\gamma$  Y  $\gamma'$  Co9Al9W.

Fase	Estructura Cristalina	Parámetro de red $a$
$\gamma$	FCC	3.586 Å
$\gamma'$	$L1_2$	3.591 Å

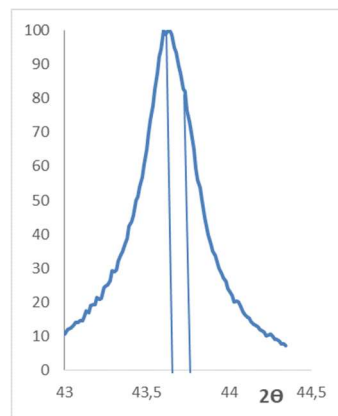


FIGURA 12 PICO DOBLE Co9Al9W

El parámetro correspondiente a la matriz  $\gamma$  es mayor que el determinado en el análisis del polvo prealeado ( $a = 3.578 \text{ \AA}$ ); esto se debe a que durante la consolidación del polvo una mayor parte de Wolframio y Aluminio ha sido solubilizada la red de Cobalto, provocando esta alteración en el parámetro de red de esta.

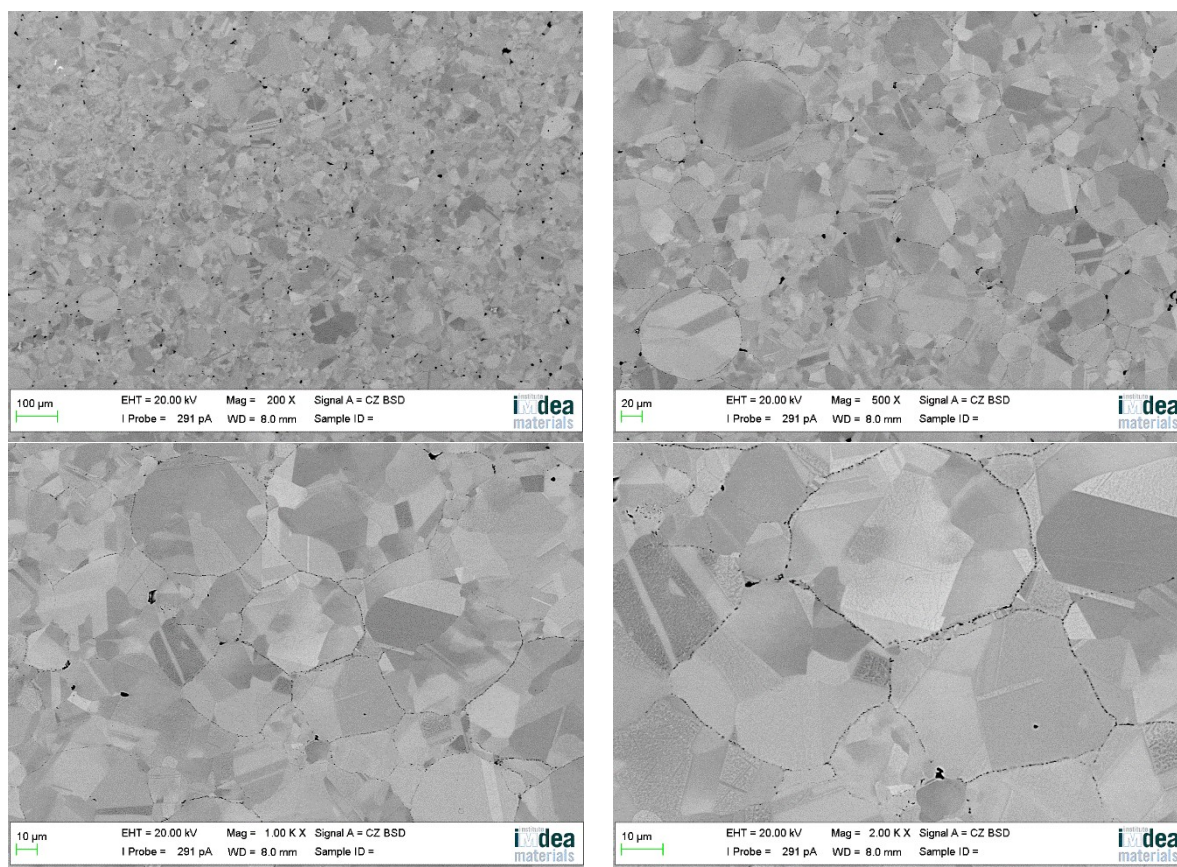
En la Tabla 4 se obtiene el valor del parámetro de desajuste entre las redes de  $\gamma$  y  $\gamma'$  (Tabla 3) asociado al plano (111), acorde con la Ecuación 3 descrita en el apartado de procedimientos experimentales.

**TABLA 4. PARÁMETRO DE DESAJUSTE DE RED EN LAS MUESTRAS Co9Al9W CONSOLIDADAS**

Parámetro de desajuste de red (misfit)
$\delta = 0.14\%$

Este valor resulta menor que los que se pueden encontrar en otras publicaciones [13], [28]–[30]. Hay que tener en cuenta que en todas estas publicaciones la fase  $\gamma'$  precipitó después de someter la muestra a tratamiento térmico, mientras que la aleación Co9Al9W obtenida por ruta PM no tiene ningún tratamiento térmico. Como ejemplo, Sato et al.[13] obtuvo un misfit del 0.52% después de haber realizado un tratamiento a  $900^\circ\text{C}$ .

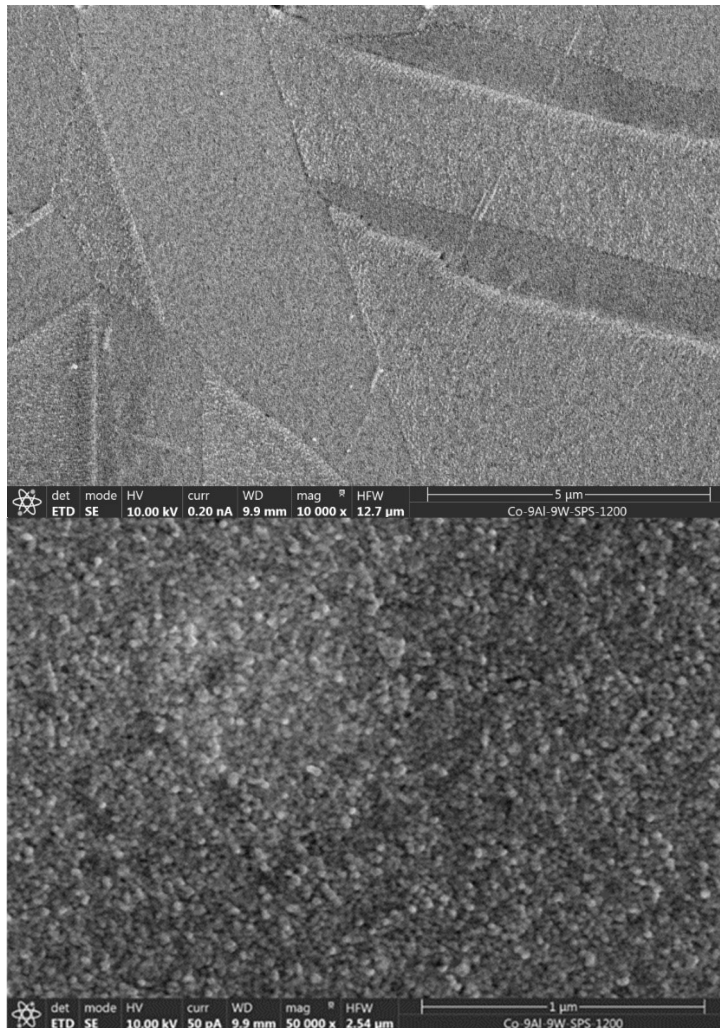
Para corroborar los resultados obtenidos en el difractograma, se estudió la microestructura de las aleaciones de Co9Al9W por SEM, figura 13. En ellas se observan diferentes tonalidades en las partículas, las cuales dependen de la dirección de crecimiento de cada grano. También podemos distinguir claramente los límites entre las partículas del polvo prealeado debido a que el efecto Joule producido durante la consolidación no fue completamente efectivo.



**FIGURA 13 IMAGENES GENERALES DE LA MICROESTRUCTURA DE Co9Al9W**



Usando una media del análisis de imagen de distintas micrografías, se ha determinado que el porcentaje de poros presente en la superficie de esta probeta es de  $0.55 \pm 0.11$  %. Esto supone que durante la consolidación se ha logrado una muy buena densificación del material, y que no cabe esperar un deterioro significativo de las propiedades mecánicas.



**FIGURA 14 CUBOIDES DE LA FASE  $\gamma'$  EN Co9Al9W, SEM**

explicaría también la diferencia en el misfit entre las aleaciones obtenidas por ruta pulvimetalúrgica y las obtenidas por colada.

Tras encontrar  $\gamma'$  en la aleación Co9Al9W en el estudio de SEM, se observó la misma por TEM con la intención de analizar con mayor detalle la microestructura de la muestra y poder analizar los cuboides encontrados con más detalle.

En la imagen superior de la figura 14 observamos una zona con diferentes límites de grano en la que la tonalidad no es la misma en cada uno de ellos, debido a las diferentes orientaciones. Esta superficie parece tener cierta textura que puede ser debida a la presencia de alguna fase. Para revelar de que se trata, la imagen inferior es tomada a mayores aumentos y muestra la presencia de cuboides de  $\gamma'$  de unos 10 nm que han crecido por toda la matriz sin una orientación definida.

La presencia de  $\gamma'$  en la muestra sinterizada sin tratamientos térmicos supone un resultado muy prometedor y único hasta el momento. Ya que, aunque los precipitados tienen un tamaño menor que los que encontramos en publicaciones de aleaciones similares fabricadas por colada (con cuboides del orden de 100 nm), estas necesitaron de un tratamiento térmico para su precipitación. Esta diferencia de tamaño de la fase  $\gamma'$

La figura 15 es una micrografía tomada con la técnica de STEM; la cual detecta los átomos en función de su peso atómico, siendo más claro al ser más pesados. Puede apreciarse como los cuboides presentan una tonalidad más clara que la matriz sobre la que han precipitado. Esto se corresponde al hecho de que estequiométricamente, la fase  $\gamma'$ , con una composición  $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ , tiene una mayor concentración de Wolframio que  $\gamma$ . Además, podemos observar cómo estos precipitados no tienen una forma de cubo definida, y que su tamaño varía entre los 30 y los 10 nm.

Una vez orientada la muestra en uno de los ejes de zona característicos de la fase FCC, se obtuvo el patrón de difracción de la matriz, así como imágenes de alta resolución en el que se aprecian la colocación de los átomos en esta red (Figura 16). Este patrón ha sido utilizado para calcular el parámetro de red de  $\gamma$  y  $\gamma'$  por un método adicional.

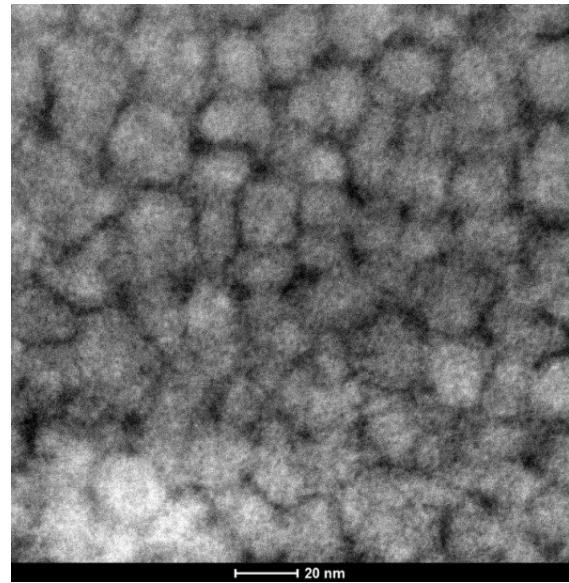


FIGURA 15 CUBOIDES DE LA FASE  $\gamma'$  EN  $\text{Co}_9\text{Al}_9\text{W}$ , TEM

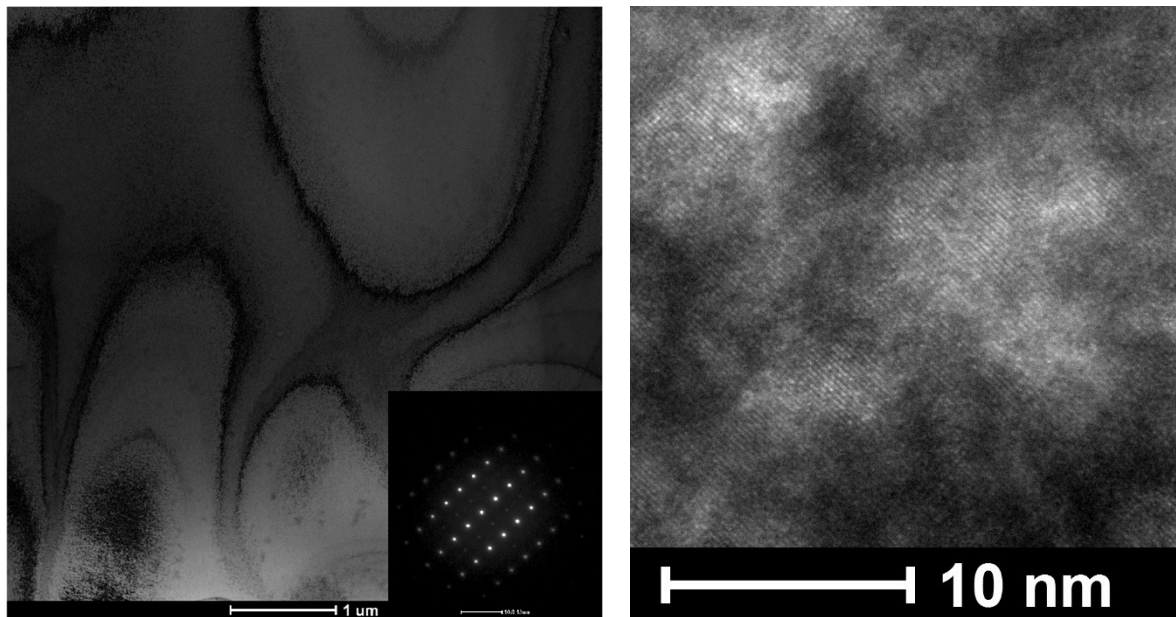


FIGURA 16 PATRÓN DE DIFRACCIÓN  $\text{Co}_9\text{Al}_9\text{W}$  Y MICROGRAFÍA DE ALTA RESOLUCIÓN

Los valores calculados por TEM (Tabla 5) difieren de los calculados mediante el difractograma de rayos X (Tabla 3), esto es debido a que el cálculo realizado por TEM lleva un mayor error asociado que el calculado por DRX. Pero esta comparativa nos sirve para confirmar que los parámetros de red son similares, dentro del error, y por tanto los cálculos son correctos.

TABLA 5 PARÁMETROS DE RED DE  $\text{Co}_9\text{Al}_9\text{W}$  PATRÓN DE DIFRACCIÓN

Fase	Estructura Cristalina	Parámetro de red $a$
$\gamma$	FCC	3.499 Å
$\gamma'$	$L1_2$	3.697 Å



#### 4.1.2 Efecto del tratamiento de solubilización sobre la microestructura

La Figura 17 muestra el difractograma de la probeta sometida al tratamiento de solubilización sobre el de la probeta sin tratamientos térmicos. En este caso, también se han obtenidos picos correspondientes a  $\gamma$  y  $\gamma'$ , pero como podemos ver los picos que comparten  $\gamma$  y  $\gamma'$  han perdido intensidad relativa debido a que todos ellos son un pico en el que se solapan dos y al representarlos aumentados se puede observar un pico desdoblado (figura 18). Esto se corresponde a una estabilización de  $\gamma'$  que debería corroborarse con cuboides de mayor tamaño en el análisis en SEM.

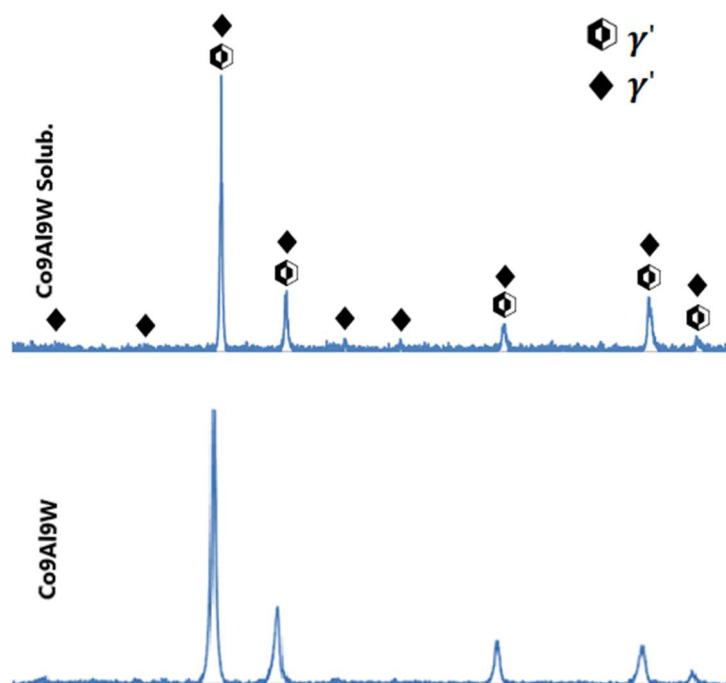
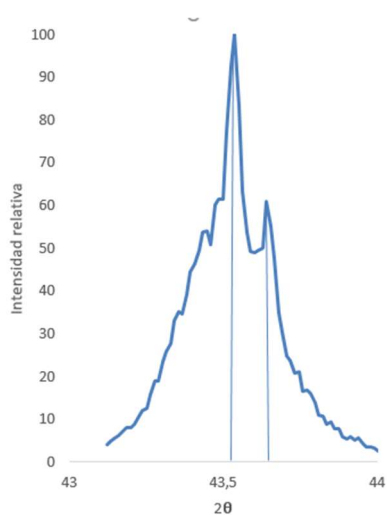


FIGURA 17 COMPARACIÓN DIFRACTOGRAMAS Co9Al9W DESPUÉS DE SOLUBILIZACIÓN



De la misma manera que sucedía con Co9Al9W, el plano cristalino (1 1 1) (aproximadamente en  $2\theta=43^\circ$ ) es el que presenta una mayor intensidad relativa en el difractograma. Por lo tanto, se calcularán los parámetros de red para este plano a partir de los picos observados en la figura 18.

FIGURA 18 PICO DOBLE DE Co9Al9W SOLUBILIZADA

TABLA 6 PARÁMETROS DE RED DE LAS FASES  $\gamma$  Y  $\gamma'$  Co9Al9W SOLUBILIZADA

Fase	Estructura Cristalina	Parámetro de red a
$\gamma$	FCC	3.587 Å
$\gamma'$	$L1_2$	3.596 Å

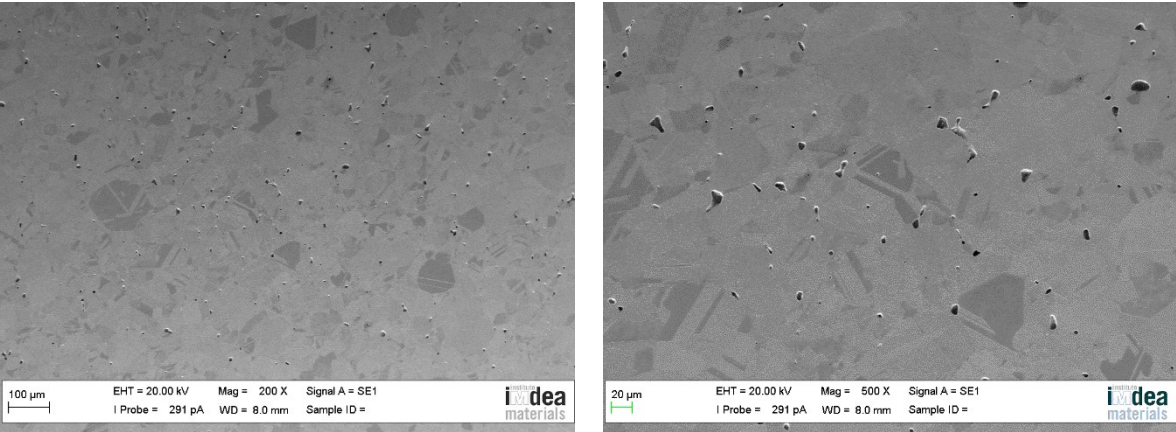
Los valores calculados (tabla 7) son ligeramente mayores a los obtenidos en la probeta sin tratamientos térmicos, por lo que es de esperar que la coherencia de red entre las fases también varíe. Este valor se calculará con el mismo procedimiento que en la anterior probeta, acorde a la Ecuación 3.

**TABLA 7 PARÁMETRO DE DESAJUSTE DE RED Co9Al9W SOLUBILIZADA**

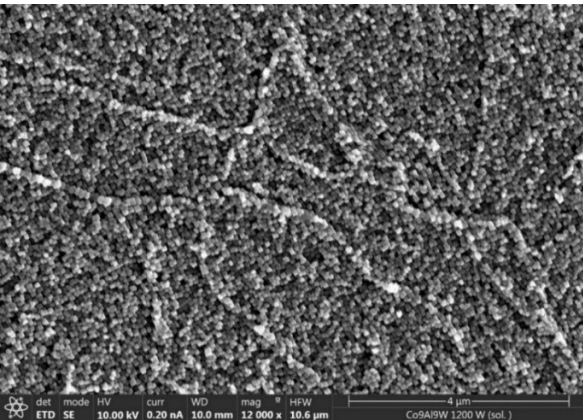
Parámetro de desajuste de red (misfit)
$\delta = 0.25\%$

El valor de la Tabla 7 es prácticamente el doble que el obtenido en la probeta sin tratamientos térmicos, se asemeja más a los calculados en publicaciones de aleaciones fabricadas por colada [13], [28]–[30]. Cabría esperar, por lo tanto, que las propiedades mecánicas a altas temperaturas fuesen superiores respecto a esta misma aleación sin tratamientos térmicos

En la Figura 19 se muestra un plano general de Co9Al9W solubilizada, se puede apreciar que la microestructura no muestra ningún cambio significativo después del tratamiento térmico.



**FIGURA 19 PLANOS GENERALES DE Co9Al9W SOLUBILIZADA**



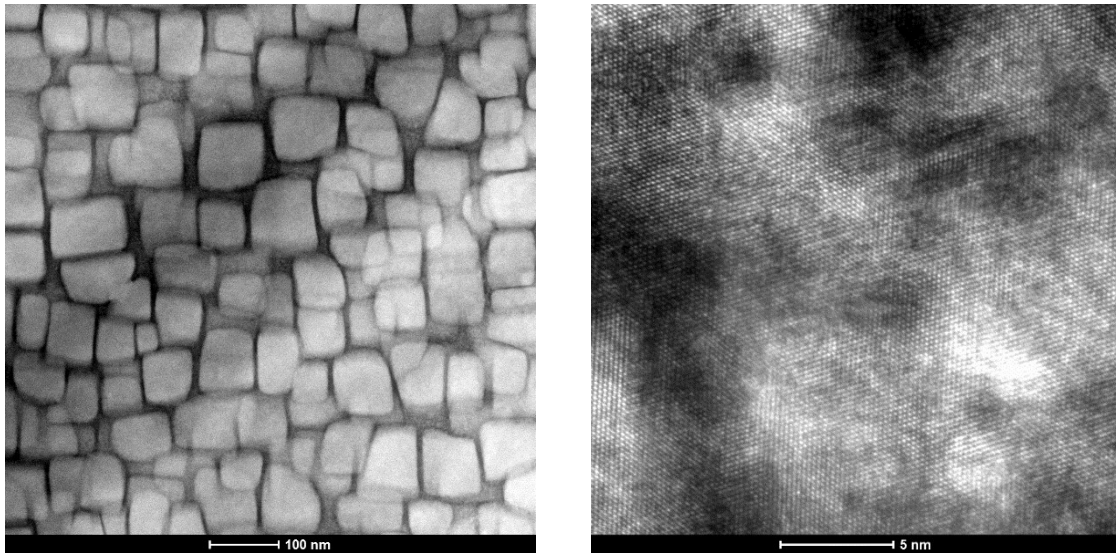
**FIGURA 20  $\gamma'$  COMO CUBOIDES EN Co9Al9W SOLUBILIZADA.**

Sin embargo, estas micrografías son imprescindibles para el cálculo del porcentaje de porosidad de la muestra. En dicho análisis, se ha obtenido un porcentaje de poros de un  **$0.88 \pm 0.17 \%$** . Este valor es muy similar al obtenido en la probeta sin tratamientos térmicos, por lo que se esperarán unas propiedades mecánicas igualmente válidas.

Como se puede ver en la Figura 20, los precipitados de la fase  $\gamma'$  tienen una forma cúbica ligeramente más definida en Co9Al9W solubilizada que en la probeta sin tratamientos térmicos; aunque igual que en esta, han crecido sin una orientación claramente definida.

Esta probeta también se ha examinado en el TEM para poder estudiar el tamaño de los cuboides con mayor detalle y hacer un estudio de la composición de ambas fases. A la izquierda de la Figura 21 se pueden ver unos cuboides de mayor tamaño, entre los 50 y 100 nm. Se observa también que, al crecer durante el tratamiento de solubilización, los cuboides han adquirido una forma más regular y

que crecen unos encima de otros sin orden, igual que sucedía en la probeta sin tratamientos térmicos. A la derecha podemos observar una imagen de alta resolución en la que se ven las líneas de átomos correspondientes a los planos de la estructura FCC del material.



**FIGURA 21. DETALLES DE LA MICROESTRUCTURA DE Co9Al9W SOLUBILIZADA, REALIZAS POR TEM**

Se ha realizado de forma adicional un análisis de EDX-TEM, con la intención de verificar la composición de  $\gamma$  y  $\gamma'$ . Se realizaron tanto análisis en zonas como en puntos en diferentes zonas de la microestructura para poder tener un barrido de las diferentes composiciones.

En la Figura 22 se presenta un mapa donde aparecen marcadas y numeradas las áreas analizadas; como se puede observar, el análisis de áreas entre la 1 y la 7 ha sido marcado sobre los cuboides, mientras que los puntos comprendidos entre la 8 y la 19 se han hecho sobre la matriz.

En la Tabla 8 se muestra la media de los resultados obtenidos, diferenciando entre las áreas sobre los cuboides y sobre la matriz. Se aprecia que los cuboides correspondientes a  $\gamma'$  tienen una composición más rica en Wolframio y Aluminio que la matriz  $\gamma$ . Estos resultados son coherentes con la estequiometría de ambas fases, ya que  $\gamma'$  tiene una composición  $\text{Co}_3(\text{Al},\text{W})$  y empieza a precipitar cuando la red cristalina de Cobalto ya está saturada de Wolframio y Aluminio, por lo tanto es de esperar que ambos elementos estén más concentrados en el precipitado.

El hecho de que la suma de los porcentajes no llegue al 100%, se debe a que se han obviado elementos atmosféricos que el análisis detecta aunque no formen parte de la aleación.



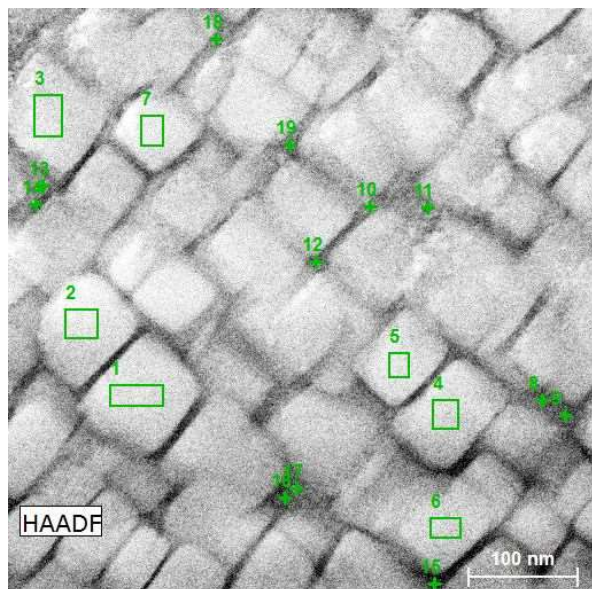


FIGURA 22. MAPA DE ÁREAS ENSAYO EDX

TABLA 8 PROMEDIO DE LOS RESULTADOS DEL ANÁLISIS EDX-TEM A CO9AL9W SOLUBILIZADA

Áreas	Co (% at.)	W (% at.)	Al (% at.)
1-7 ( $\gamma'$ )	70 $\pm$ 1.1	11.30 $\pm$ 1.2	6,9 $\pm$ 0.4
8-19 ( $\gamma$ )	81.0 $\pm$ 13.5	4.7 $\pm$ 1.9	4.8 $\pm$ 0.9

En la Figura 23 se muestra la zona orientada de la matriz junto con su patrón de difracción marcado en dos de sus reflexiones. En este patrón es posible diferenciar dos redes, una en la que las reflexiones son más brillantes y otra en que las reflexiones de menor brillo. Al elegir una de las reflexiones, la cual aparece marcada con un círculo azul en el patrón de difracción, y tomar una imagen en campo oscuro (Figura 23 derecha) se ven más brillantes las zonas que están produciendo esa reflexión. Y si comparamos las imágenes, se ve que estas zonas más brillantes pertenecen a la fase  $\gamma'$ . Esto corrobora que las reflexiones menos brillantes en el patrón de difracción no pertenecen a reflexiones prohibidas si no que pertenecen a la fase  $\gamma'$ .

Es normal encontrar en este tipo de aleaciones este patrón de difracción de dos fases debido a que  $\gamma$  y  $\gamma'$  cristalizan ambas en la estructura tipo FCC y son coherentes. Lo que favorece que los ejes de zona de ambas fases estén próximos y al orientar uno de ellos aparezcan las reflexiones de la otra fase.

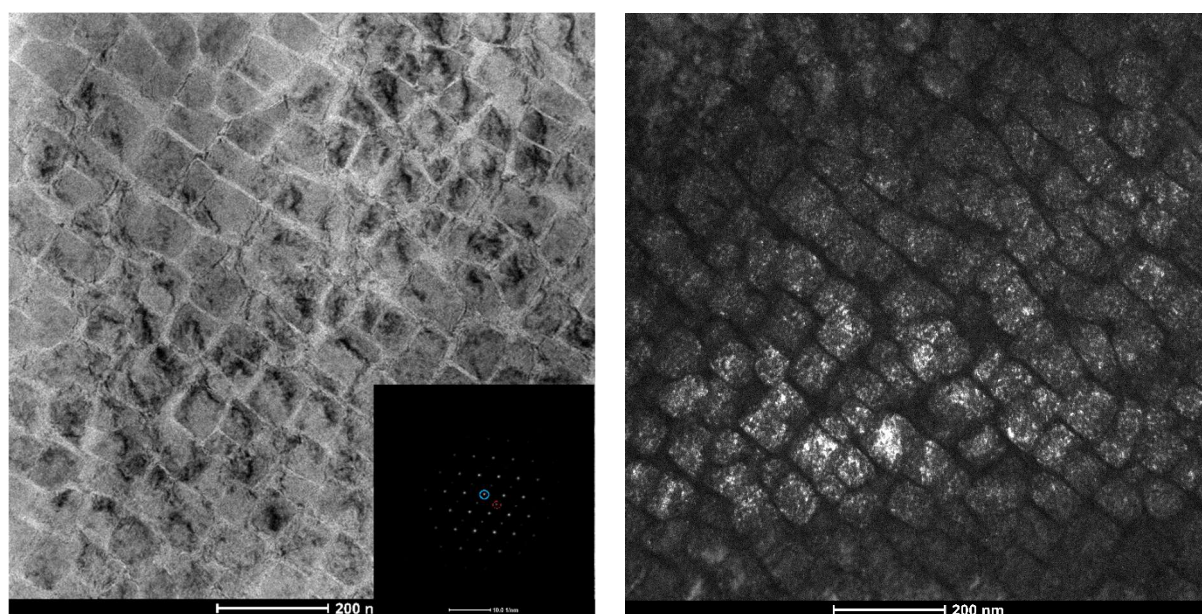


FIGURA 23 PATRÓN DE DIFRACCIÓN CO9AL9W SOLUBILIZADA Y MICROGRAFÍA CON DARK FIELD

En la Tabla 9 se adjuntan los parámetros de red calculados por este método, como en el caso anterior, los valores difieren de los calculados por la ley de Bragg, pero muestran un orden de magnitud igual.

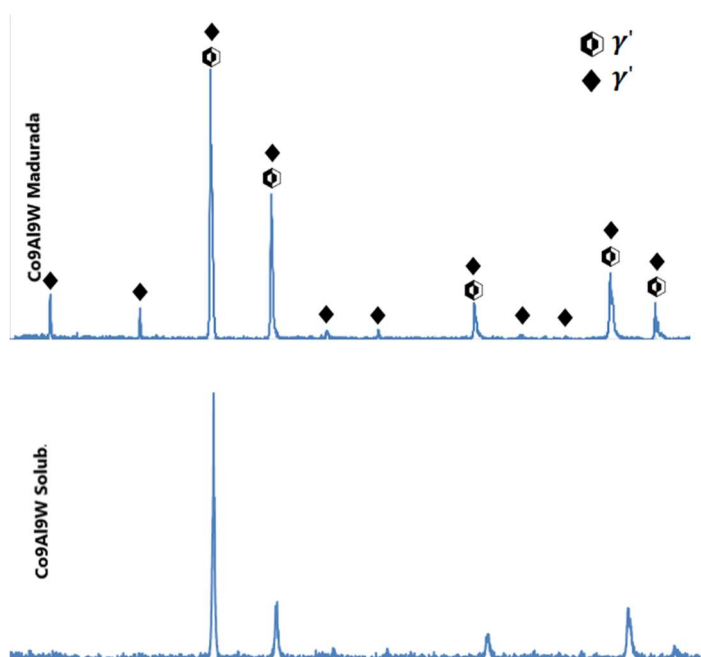
**TABLA 9 PARÁMETROS DE RED DE LAS FASES  $\gamma$  Y  $\gamma'$  Co9Al9W SOLUBILIZADA**

Fase	Estructura Cristalina	Parámetro de red $a$
$\gamma$	FCC	3.612 Å
$\gamma'$	$L1_2$	3.639 Å

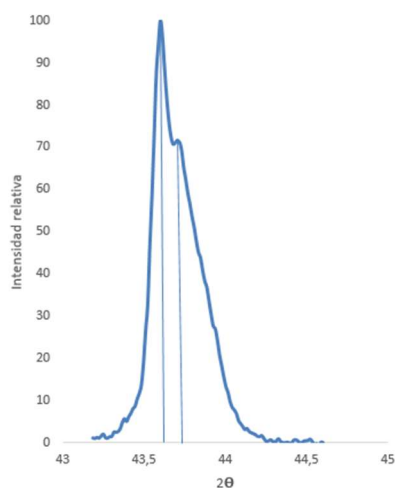
En este caso, los valores calculados por TEM (Tabla 9) también difieren de los calculados mediante el difractograma de rayos X (Tabla 7), aunque son del mismo orden de magnitud, por lo que ambos son correctos. Como se ha mencionado anteriormente, es debido al mayor error asociado que conlleva este método.

#### 4.1.3 Efecto del tratamiento de maduración sobre la microestructura

En la figura 24 se muestran los difractogramas de la superaleación Co9Al9W madurada y Co9Al9W solubilizada



**FIGURA 24. DIFRACTOGRAMA DE LA PROBETA CON TRATAMIENTO DE MADURACIÓN Y SOLUBILIZACIÓN**



**FIGURA 25 PICO DOBLE Co9Al9W MADURADA**

Podemos observar como los picos correspondientes a  $\gamma'$  presentan una intensidad relativa mucho mayor que en el difractograma anterior, lo cual implicará la estabilización de esta fase.

Igual que en la probeta anterior, el pico de mayor intensidad en el difractograma es un pico doble de  $\gamma$  y  $\gamma'$ , se encuentra en  $2\theta=43^\circ$  y pertenece al plano cristalino (111)

Por lo tanto, se calcularán los parámetros de red de ambas fases (tabla 10) con los datos obtenidos de este pico doble (Figura 25).

**TABLA 10 PARÁMETROS DE RED DE LAS FASES  $\gamma$  Y  $\gamma'$  Co9Al9W MADURADA**

Fase	Estructura Cristalina	Parámetro de red a
$\gamma$	FCC	3.583 Å
$\gamma'$	$L1_2$	3.592 Å

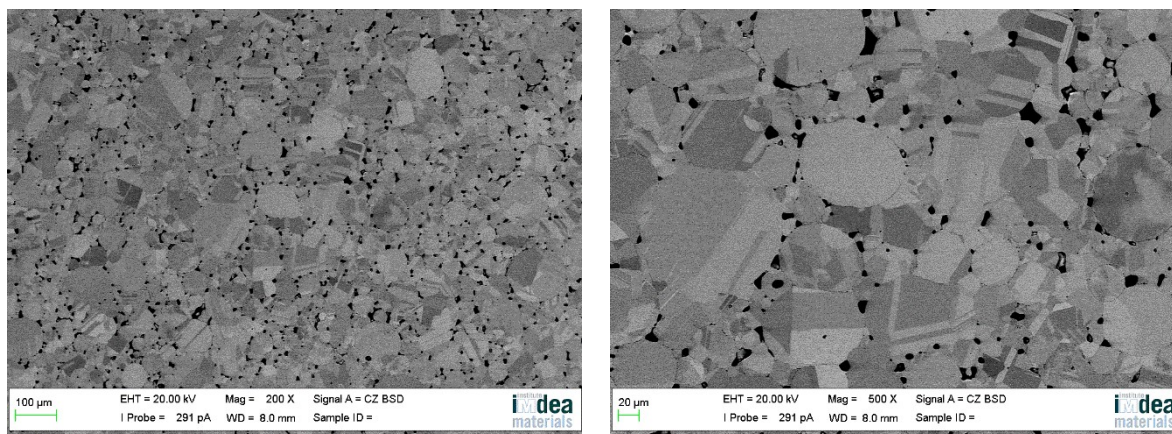
Los valores de los parámetros de red calculados son prácticamente iguales que en la probeta anterior, por lo que el valor de la coherencia de red entre las fases tampoco variará. Este se muestra en la Tabla 11 y se ha calculado acorde con la Ecuación 3.

**TABLA 11 PARÁMETRO DE DESAJUSTE DE RED Co9Al9W MADURADA**

Parámetro de desajuste de red (misfit)
$\delta = 0.28\%$

Este valor es muy similar al publicado por Zenk et al. [29] para una aleación con una composición casi idéntica y fabricada por colada. Por lo que las aleaciones producidas por esta ruta pulvimetalúrgica tienen valores de misfit comparables con las obtenidas por colada.

En la Figura 26 podemos ver unas micrografías realizadas con pocos aumentos de esta muestra, se observa que la microestructura sigue siendo muy similar a la que mostraban las dos muestras anteriores. Estas micrografías son algunas de las usadas para el cálculo del porcentaje de porosidad de la muestra.

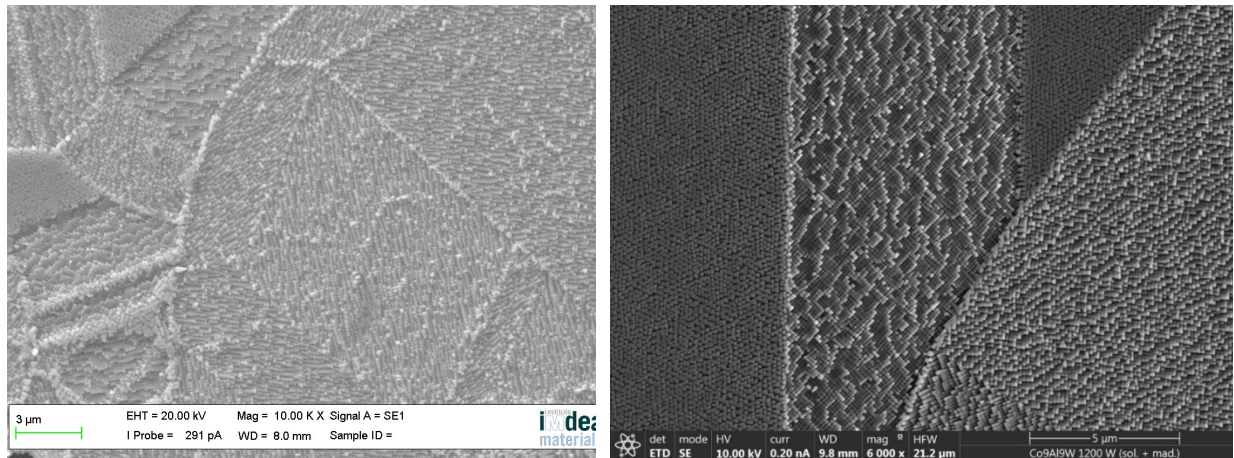


**FIGURA 26 PLANOS GENERALES DE Co9Al9W MADURADA**

En este caso, el valor del porcentaje de poros es de un  $3.27 \pm 0.76 \%$ , que es un valor significativamente mayor a las probetas anteriores. Esto se debe a que, durante el proceso de sinterización, existe un gradiente de densificación en función de la distancia al centro de la matriz; algo que, sumado a la dificultad de extraer todas las probetas de la misma zona de la pieza, termina produciendo estas diferencias. Es decir, esta probeta se extrajo de la parte externa de la probeta inicial, de ahí la mayor porosidad.

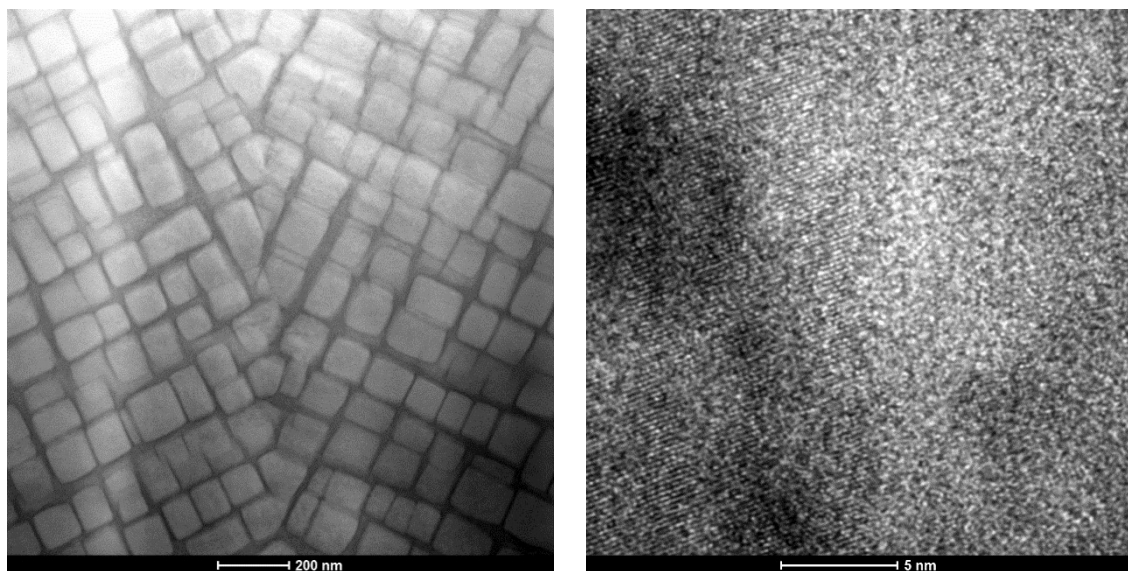


En las siguientes micrografías (Figura 27) podemos observar una zona donde limitan varios granos de la matriz en la que las colonias de  $\gamma'$  ha crecido con una orientación definida asociada al grano original de  $\gamma$ . Midiendo estos cuboides, se ha observado que presentan un tamaño muy similar a los encontrados después del tratamiento de solubilización (que estaban entre los 50 y 100 nm). Sin embargo, en este caso la mayoría han crecido con una misma orientación, algo que no sucedía en las probetas anteriores, donde los cuboides aparecían más desordenados y sin una orientación clara.



**FIGURA 27. COLONIAS DE MICROESTRUCTURA DUAL CON DISTINTAS ORIENTACIONES**

Durante el análisis de la probeta en TEM ha podido observarse con más detalle, como los precipitados de  $\gamma'$  han aumentado su tamaño, con valores en este caso que oscilan entre los 100 y los 140 nm. En este caso, el tamaño de  $\gamma'$  es similar a los reportados por Sato et al[13]. Destaca también, la homogeneización en el tamaño de los cuboides y lo orientados que están. A la derecha vemos una imagen de alta resolución en la que se pueden apreciar filas de átomos correspondientes a los planos que forman la estructura FCC de la superaleación.



**FIGURA 28. DETALLE DE LA MICROESTRUCTURA DE Co9Al9W SOLUBILIZADA, REALIZADAS POR TEM**

El análisis de EDX-TEM se ha realizado para comprobar si la composición de las fases ha sufrido alguna variación después del tratamiento térmico en Co9Al9W solubilizada.

En la Figura 29 se ve el mapa de las áreas analizadas, las áreas numeradas entre 1 y 8 han sido definidas sobre cuboides de  $\gamma'$ , mientras que las numeradas entre 9 y 14 se han definido en la matriz  $\gamma$ . En los resultados de la tabla 12, podemos observar como los precipitados continúan siendo más ricos en Wolframio y Aluminio que la matriz, lo cual es coherente con la estequiometría de ambas

fases. La leve variación que existe entre esta probeta y la anterior puede achacarse a que en esta muestra los precipitados están más definidos, lo que podría deberse a la reordenación de los precipitados o a una mejor preparación de la propia probeta.

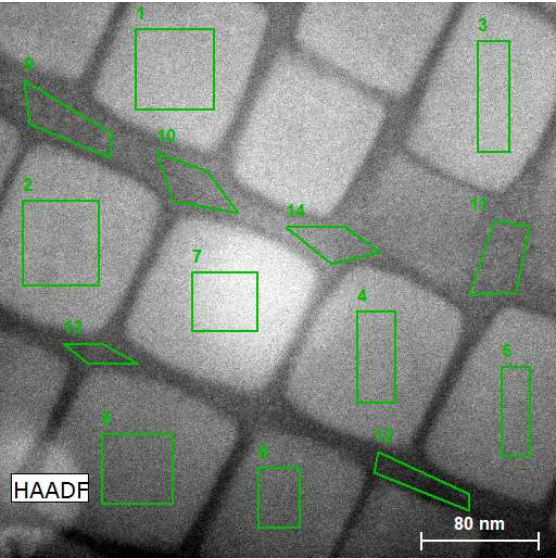


FIGURA 29. MAPA DE ÁREAS ENSAYO EDX

TABLA 12 PROMEDIO DE LOS RESULTADOS DEL ANÁLISIS EDX-TEM A CO9AL9W MADURADA

Áreas	Co (% at.)	W (% at.)	Al (% at.)
1-7 ( $\gamma'$ )	75.0 $\pm$ 1.7	11.5 $\pm$ 1.1	6.2 $\pm$ 0.5
8-19 ( $\gamma$ )	82.8 $\pm$ 1.4	5.5 $\pm$ 1.1	5.4 $\pm$ 0.8

En este caso también se ha obtenido un patrón de difracción con el que calcular los parámetros de red. El patrón de difracción se muestra a la izquierda en la Figura 20, a la derecha tenemos una micrografía realizada con el filtro *bright field*, en la que la fase cuyo patrón de difracción está marcado en azul aparece más brillante.

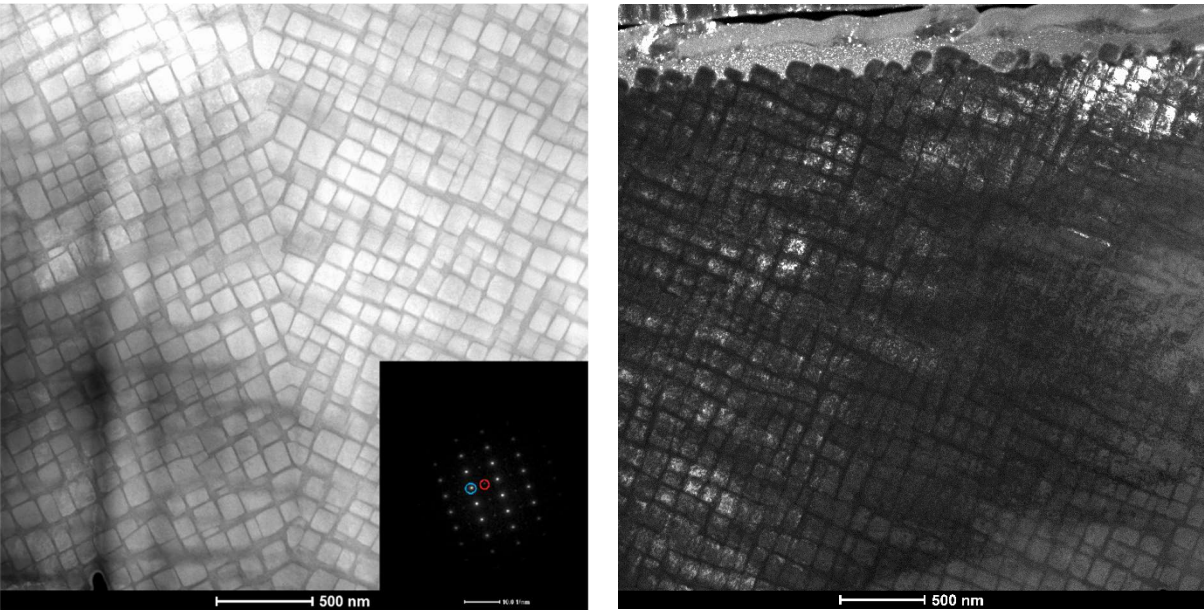


FIGURA 30 PATRÓN DE DIFRACCIÓN CO9AL9W MADURADA

Al calcular los parámetros de red a partir de los parámetros de difracción (Tabla 13), se han vuelto a obtener unos valores que varían un poco respecto a los calculados a partir del difractograma de rayos X (Tabla 10) Como se ha explicado anteriormente, este método de cálculo de los parámetros conlleva un mayor error, aunque los resultados obtenidos nos sirven para verificar los resultados calculados anteriormente.



**TABLA 13 PARÁMETROS DE RED DE LAS FASES  $\gamma$  Y  $\gamma'$  Co9Al9W MADURADA**

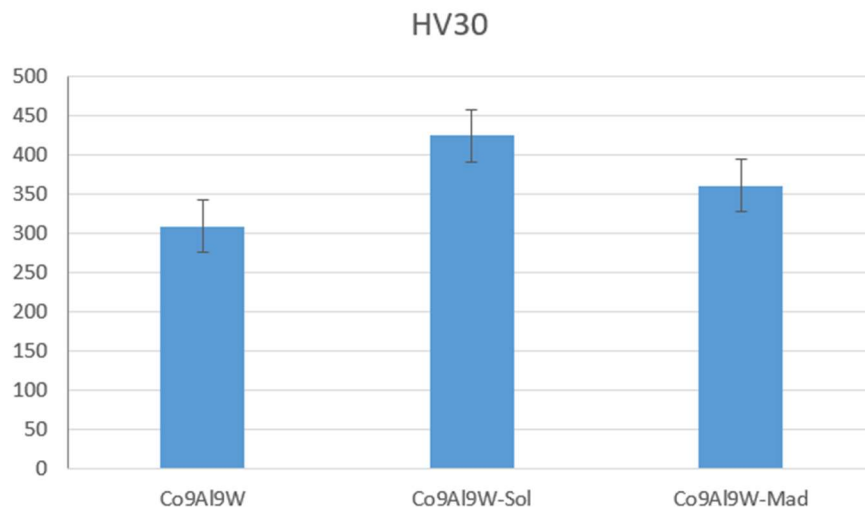
Fase	Estructura Cristalina	Parámetro de red $a$
$\gamma$	FCC	3.499 Å
$\gamma'$	$L1_2$	3.571 Å

## 4.2 Medida de propiedades mecánicas

### 4.2.1 Macro dureza

En la gráfica de la Figura 31 se puede ver una comparativa de la macrodureza de las 3 probetas. Se observa que la dureza aumenta en ambas muestras con tratamientos respecto a la probeta sin tratar térmicamente. Destaca también como el valor de la dureza aumenta más tras el tratamiento de solubilización que tras el de maduración. Como se ha visto en los respectivos análisis de porosidad, la probeta madurada presenta un porcentaje de poros significativamente mayor que las otras dos; este factor podría provocar que a pesar de que el cambio en la microestructura pudiese mejorar el valor de la dureza, esto no se vea reflejado en la comparativa.

Además, hay que tener en cuenta el tamaño de la fase  $\gamma'$ , que aumenta con los tratamientos térmicos, pero cuando tenemos menores tamaño de grano, la dureza es mayor. Este podría ser otro motivo por el cual la dureza de Co9Al9W solubilizada tiene mayor tamaño que la Co9Al9W madurada.

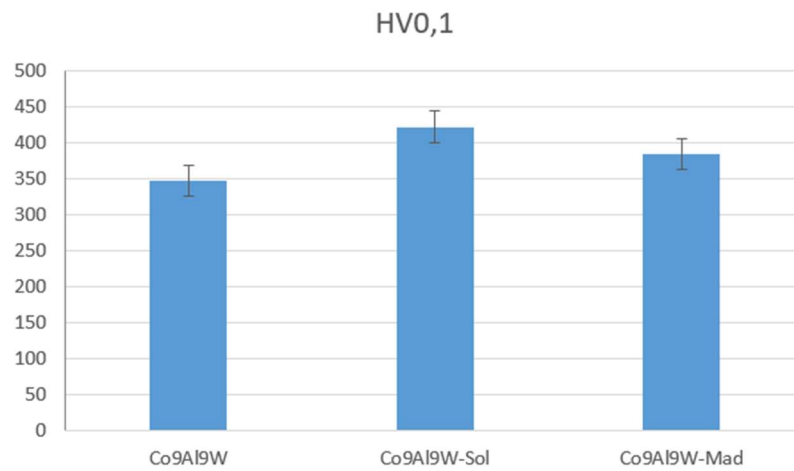


**FIGURA 31. GRAFICA COMPARATIVA DE MACRODUREZA**

Los valores obtenidos son de un orden de magnitud de 400 HV, que fue la dureza publicada por Sato et al. [13] a temperatura ambiente, esta dureza es la que presenta la superaleación comercial de base níquel, Waspaloy. Se puede concluir, además, que tal y como se ha afirmado tras realizar los análisis de porosidad de las probetas, las propiedades mecánicas obtenidas por esta ruta pulvimetalúrgica serán equiparables a las obtenidas por colada.

#### 4.2.2 Microdureza

En el caso de las microdurezas se observa la misma relación entre los resultados de las probetas. En este caso los valores han sido más altos que los obtenidos en macrodurezas, esto se debe a que al aplicar una carga menor el área de incidencia es de menor tamaño. En otras palabras, la influencia de la porosidad es mucho menor que en el caso de las macrodurezas.



**FIGURA 32. GRÁFICA COMPARATIVA DE MICRODUREZA**

## 5. Conclusiones

Tras el análisis de todas las probetas, podemos concluir que el objetivo principal del proyecto en el cual se engloba este trabajo de fin de grado, ha sido alcanzado con éxito. Se ha demostrado la viabilidad del uso de polvo prealeado para desarrollar aleaciones duales  $\gamma$ - $\gamma'$  con base Co por ruta pulvimetalúrgica, algo que hasta el momento solo se había conseguido con el procedimiento de moldeo por colada. El principal avance se ha logrado alcanzando microestructuras libres de fases y precipitados secundarios. Siendo 100% una microestructura dual  $\gamma$ - $\gamma'$  algo que hasta el momento no ha sido reportado por ningún grupo de investigación.

Además, se ha obtenido un logro adicional con la precipitación de  $\gamma'$ :

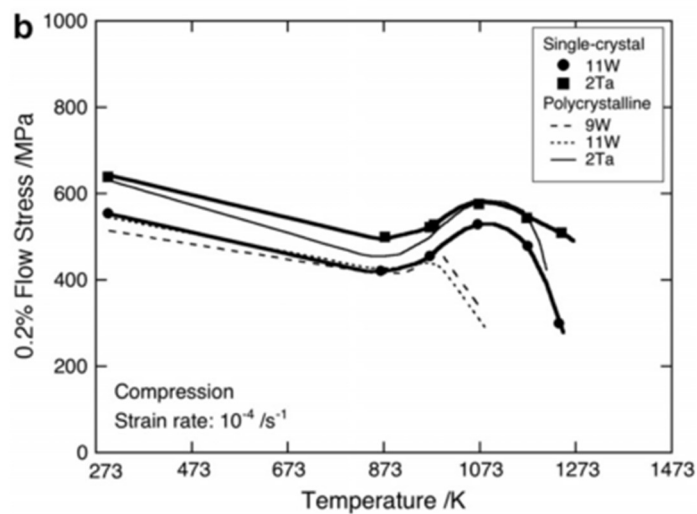
- sin necesidad de tratamientos térmicos,
- sin adicionar estabilizadores de esa fase y
- manteniendo el contenido de W en un 9% (atómico), ya que con valores más altos la fase precipita más fácilmente.

En este trabajo, ha quedado demostrado también la efectividad de los tratamientos térmicos, que han propiciado una aparición masiva de  $\gamma'$ . Se puede concluir que mediante los tratamientos térmicos apropiados podría conseguirse un dominio total del tamaño de la fase; lo que permitiría adaptarse a las propiedades mecánicas requeridas en cada aplicación.

## 6. Líneas futuras

Es fundamental valorar y evaluar las propiedades mecánicas de este material a altas temperaturas, con la finalidad de comprobar si efectivamente sería un buen candidato para aplicaciones en ambientes extremos, tal y como se ha demostrado en las investigaciones en las que la superaleación ha sido desarrollada por colada.

Para ello se propone un estudio de la deformación por fluencia y un estudio de su comportamiento a altas temperaturas. Mas concretamente, de la variación de su límite elástico en función de la temperatura operativa, para comprobar si el comportamiento es análogo al descrito en la Figura 4.



**FIGURA 4 RESULTADOS DE ENSAYO A FLUENCIA DE VARIAS SUPERALEACIONES BASE COBALTO CON DISTINTO CONTENIDO DE W**

Podría resultar muy interesante el estudio de diferentes tratamientos térmicos, con la finalidad de controlar las características de los precipitados de  $\gamma'$  en función del tiempo de tratamiento y la temperatura alcanzada.

## 7. Referencias Bibliográficas

- [1] M. J. Donachie and S. J. Donachie, *Superalloys A technical Guide*. 2002.
- [2] M. P. Groover, *Fundamentos de Manufatura Moderna*. 2007.
- [3] R. C. Reed, *The SUPERALLOYS Fundamentals and Applications*. 2006.
- [4] R. Schafrik and R. Sprague, "Saga of Gas Turbine Materials: Part III," *Adv. Mater. Process.*, vol. 162, pp. 27–30, 2004.
- [5] W. D. J. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [6] T. M. Pollock, N. Rene, N. Rene, and N. Rene, "Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines : Chemistry , Microstructure , and Properties," vol. 22, no. 2, pp. 361–374, 2006.
- [7] F. I. Versnyder and M. E. Shank, "The development of columnar grain and single crystal high temperature materials through directional solidification," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 213–247, Oct. 1970.
- [8] J. M. Blaise, P. Viatour, and J. M. Drapier, "On the stability and precipitation of the Co 3Ti phase in Co-Ti alloys," in *Cobalt*, 1970, pp. 192–195.
- [9] P. Viatour, J. M. Drapier, and D. Coutsouradis, "Stability of the gamma'-Co 3Ti compound in simple and complex cobalt alloys," *Cobalt and Cobal Abstracts*, vol. 3, pp. 67–64, 1973.
- [10] J. M. Drapier, J.L.d.B, and D. Coutsouradis, "No Title," *Cobalt*, vol. 27, p. 59, 1965.
- [11] J. M. Drapier and D.C., "No Title," *Cobalt*, vol. 39, p. 63, 1968.
- [12] C. T. Sims and W. C. Hagel, *The Superalloys*. New York: Wiley, 1972.
- [13] J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, "Cobalt-Base High-Temperature Alloys," 2006.
- [14] S. Miura, K. Ohkubo, and T. Mohri, "Mechanical Properties of Co-Based L1 2 Intermetallic Compound Co 3 (Al,W)," 2007.
- [15] A. Suzuki and T. M. Pollock, "High-temperature strength and deformation of  $\gamma$ - $\gamma'$  two-phase Co-Al-W-base alloys," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 6, pp. 1288–1297, 2008.
- [16] A. Suzuki, G. C. DeNolf, and T. M. Pollock, "Flow stress anomalies in  $\gamma$ - $\gamma'$  two-phase Co-Al-W-base alloys," *Scr. Mater.*, vol. 56, no. 5, pp. 385–388, 2007.
- [17] T. M. Pollock, J. Dibbern, M. Tsunekane, J. Zhu, and A. Suzuki, "New Co-based  $\gamma$ - $\gamma'$  High-temperature Alloys," pp. 58–63, 2010.
- [18] M. S. Titus, A. Suzuki, and T. M. Pollock, "Creep and directional coarsening in single crystals of new ??-????? Cobalt-base alloys," *Scr. Mater.*, vol. 66, no. 8, pp. 574–577, 2012.
- [19] H. Mughrabi, "The importance of sign and magnitude of  $\gamma$ - $\gamma'$  lattice misfit in superalloys - With special reference to the new  $\gamma'$  hardened cobalt-base superalloys," *Acta Mater.*, vol. 81, pp. 21–29, 2014.

- [20] M. Chen and C. Y. Wang, "First-principles investigation of the site preference and alloying effect of Mo, Ta and platinum group metals in  $\gamma'$  - Co<sub>3</sub>(Al, W)," *Scr. Mater.*, vol. 60, no. 8, pp. 659–662, 2009.
- [21] K. Shinagawa, T. Omori, K. Oikawa, R. Kainuma, and K. Ishida, "Ductility enhancement by boron addition in Co-Al-W high-temperature alloys," *Scr. Mater.*, vol. 61, no. 6, pp. 612–615, 2009.
- [22] S. Kobayashi, Y. Tsukamoto, and T. Takasugi, "Phase equilibria in the Co-rich Co-Al-W-Ti quaternary system," *Intermetallics*, vol. 19, no. 12, pp. 1908–1912, 2011.
- [23] European Powder Metallurgy Association, "Economic Advantages." .
- [24] J. Tengzelius, "Advances in Steel Powders for High Performance PM Parts," *Proceeding Powder Metall. Conf.*, no. June, 2005.
- [25] J. M. Torralba and M. Campos, "Hacia las altas prestaciones en Pulvimetalurgia," *Rev. Metal. Vol 50, No 2 (2014)DO - 10.3989/revmetalm.017* , Jun. 2014.
- [26] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 763–777, 2006.
- [27] A. García-Junceda, L. Acebo, and J. M. Torralba, "Study and Suppression of the Microstructural Anisotropy Generated During the Consolidation of a Carbonyl Iron Powder by Field-Assisted Hot Pressing," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 7, pp. 3192–3198, 2015.
- [28] J. Coakley *et al.*, "Lattice parameter misfit evolution during creep of a cobalt-based superalloy single crystal with cuboidal and rafted gamma-prime microstructures," *Acta Mater.*, vol. 136, pp. 118–125, 2017.
- [29] C. H. Zenk, S. Neumeier, H. J. Stone, and M. Göken, "Mechanical properties and lattice misfit of  $\gamma'/\gamma''$  strengthened Co-base superalloys in the Co-W-Al-Ti quaternary system," *Intermetallics*, vol. 55, pp. 28–39, 2014.
- [30] C. H. Zenk, A. Bauer, P. Goik, S. Neumeier, H. J. Stone, and M. Göken, "Microstructure, Lattice Misfit, and High-Temperature Strength of  $\gamma'$  Strengthened Co-Al-W-Ge Model Superalloys," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 5, pp. 2141–2149, 2016.







## Anexo 1 Estudio económico.

Para la realización de este estudio se ha usado material proporcionado por la Universidad Carlos III de Madrid. Gracias a un convenio de colaboración, se ha podido contar con el uso de equipamiento del Instituto IMDEA de Materiales y del Dpto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid.

A la hora de facturar el coste de los equipos se utilizó el precio que se cobra a empresas externas que realizan experimentos con equipos de la universidad.

Descripción	Precio/hora (€/h)	Horas(h)	Coste (€)
SPS	100	3	300
Horno de vacío	80	95	7600
Máquina de pulir	20	30	600
Durómetro	120	1.5	180
Microdurómetro	120	3	360
SEM	100	25	2500
RX	100	15	1500
TEM	150	18	2700
			15740

*Tabla 1 Coste de equipos utilizados.*

Descripción	Unidades	Coste (€)
Lijas desbaste	10 unidades	10
Nanopartículas de SiO <sub>2</sub>	1,5 gramos	50
Etanol Comercial	2 litros	7
Etanol Absoluto	1.5 litros	50
Acetona	1.5litros	20
Ácido Clorhídrico	30 ml	15
Tricloruro de hierro	15 gramos	4
Guantes látex	1 caja	4
		160

*Tabla 2 Coste en materiales.*

N.º Créditos TFG	Nº de horas por crédito	N.º horas total (h)	Coste hora(€)	Total(€)
12	48	576	10	5760